莲藕淀粉含量的近红外光谱无损检测方法

涂 静[1]， 张 慜[*1]， 黄 敏[1,2]， 范东翠[1]
（1. 江南大学 食品学院；2. 江南大学 物联网工程学院，江苏 无锡 214122）

摘要：应用近红外光谱技术无损检测莲藕的淀粉含量。对光谱数据的3种预处理方法进行了比较分析，再采用偏最小二乘法(PLS)和联合区间偏最小二乘法(SiPLS)建立了莲藕淀粉含量的近红外光谱分析模型。研究结果表明，经多元散射校正、一阶导数和平滑等结合的预处理，采用联合区间偏最小二乘法(SiPLS)建立的模型最佳；其校正集的相关系数(R_c)和均方根误差(RMSEC)分别为0.960 0和0.741 6，预测集的相关系数(R_p)和均方根误差(RMSEP)为0.923 8和1.050 6，可以满足实际应用要求。结论：利用近红外光谱技术对莲藕淀粉含量进行无损检测切实可行。

关键词：近红外光谱技术；莲藕；淀粉；无损检测
中图分类号：TS 235.9；TS 207.3　**文献标志码**：A　**文章编号**：1673—1689(2013)09—0972—06

Non-Destructive Detection on the Starch Content of Lotus Root by Near-Infrared Spectroscopy Technology

TU Jing[1]， *ZHANG Min*[*1]， *HUANG Min*[1,2]， *FAN Dong-cui*[1]
(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Internet of Things, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The target of this study is to develop a non-destructively detected method for the starch content of lotus root by near infrared spectroscopy technology. Three methods were applied to pretreat the spectrum data and then the NIR analysis models of the starch content of lotus root were established using PLS and SiPLS method. The results showed that the SiPLS model of the starch content of lotus root by multiple scattering correction, first derivative and smoothing preprocessing was optimum for the practical application. The correlation coefficient and RMSEC of calibration set were 0.960 0 and 0.741 6, and the correlation coefficient and RMSEP of prediction set were 0.923 8 and 1.050 6. In conclusion, the near infrared spectroscopy technology was feasible to non-destructively measure the starch content of lotus root.

Keywords: near-infrared spectroscopy technology, lotus root, starch, non-destructive detection

莲藕(*Nelumbo nucifern*)是一种多年生宿根水生草本植物，以肥嫩根状茎供食用，是我国极重要的水生蔬菜，主要分布在黄河、长江、珠江流域的山东、湖南、湖北、浙江、广东等地。莲藕的营养成分极

收稿日期：2013-01-20
基金项目：国家十二五科技支撑计划项目(2012BAD27B03-3)。
*通信作者：张 慜(1962—)，男，浙江平湖人，工学博士，教授，博士研究生导师，主要从事农产品加工与贮藏方面的研究。
E-mail：min@jiangnan.edu.cn

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

其丰富,是一种用途很广的水生经济作物,其可供食用和药用,具有清热、解暑、治疗腹泻、痢疾和头晕等功能[1],市场需求非常大。由于莲藕生长过程中受到人为和自然等因素影响,所以产品品质差异很大。淀粉是莲藕的主要特征指标之一,不同莲藕原料的淀粉含量差异性很大,其含量对莲藕产品的工艺过程和品质有很大的影响。准确测定莲藕原料的淀粉含量,有助于进行原料的综合品质评价,对其加工与保藏具有指导意义。目前检测莲藕淀粉的方法主要是 GB/T5009.9-2008《食品中淀粉的测定》-酸水解法,使用这种方法需经过样品匀浆、水解、洗涤、过滤和滴定等步骤,操作复杂,且破坏果蔬的完整性和可食用性,难以实现快速、无污染和无损化检测。因此,研究莲藕淀粉含量的无损、快速、准确、实时性的检测方法具有重要的现实意义。

近红外光谱技术(Near-Infrared Spectroscopy Technology)是利用样品中有代表性的有机成分在近红外光谱区域的最强吸收波长不同,以及吸收的强度与有机成分呈线性关系的原理进行定量分析。通过对已知有机成分含量的样品与其近红外光谱特征的回归分析,建立定标方程,即可对含有同一种有机成分的样品进行定量估测[2]。主要流程是先采集具有代表性的样品,然后采集样品的近红外光谱信息和内部成分的理化数据,再利用样品内部成分差异在近红外光谱中反映的特征信息,采用合适的近红外定量分析方法建立其内部成分的近红外光谱模型,通过该模型将待测样品的近红外光谱信息转换为待测样品内部成分的参数,实现待测样品内部成分的无损检测。这种技术具有快速、非破坏性、无试剂分析、安全、高效、低成本及能同时测定多种组分等特点。

应用近红外光谱技术对果蔬品质进行无损检测已成为近年来的研究热点,国内外许多学者相继开展了对柑橘、苹果、梨、桃品质进行无损检测的研究工作并卓有成效[3-4],但应用在蔬菜方面的研究报道相对较少,其中关于莲藕方面的应用报道更少。目前在国内仅见张拥军等[5]研究了莲藕水分、糖度、粗纤维和硬度等成分的近红外光谱模型,采用 PLS 建立了各品质指标的近红外光谱分析模型,但未单独选取预测集进行预测,同时未研究莲藕淀粉含量的近红外光谱无损检测方法。目前国内外尚未见莲藕淀粉含量的近红外光谱无损检测方法的相关研究报道。本实验旨在应用近红外光谱技术开展莲藕淀粉含量的无损检测方法研究,建立其相应的近红外光谱分析模型,并对模型的预测性能进行了检验。

1 材料与方法

1.1 实验材料

莲藕,购自无锡市几家农贸市场,分批随机选取 100 个莲藕样品,运回实验室,选择无虫害、无损伤健康莲藕段做试验。

1.2 仪器设备

Thermo Antaris MX 傅里叶-近红外原料快速分析仪,美国 ThermoFisher 公司制造;电子天平,常州万泰天平有限公司制造;国产电热恒温水浴锅等。

1.3 实验方法

1.3.1 莲藕的光谱数据采集 莲藕不作任何处理直接进行近红外光谱采集。根据莲藕的特有属性,采用漫反射吸收光谱法,具体试验参数设为:测量波长范围为 4 000~10 000 cm^{-1},仪器扫描次数为 16 次,仪器分辨率为 8 cm^{-1}。在测量莲藕光谱之前要先测量标准白板在相同参数设置下的光谱作为实验时的背景参比。近红外光谱测量时,将完整干净的一段莲藕平稳地紧贴在漫反射探头上,避免人为的抖动。每个样本需进行 4 次光谱测量,分别位于最大直径处的 4 个相对位置,尽可能避免明显的表面缺陷(擦伤、伤疤等),把 4 次测量的光谱进行平均,使得到每段莲藕的平均光谱作为原始光谱数据[6]。实验获取的光谱以每一波长下的吸光度值 $\log(1/R)$表示,R 是指反射光强与入射光强之比。

1.3.2 莲藕的淀粉含量测定 采用 GB/T5009.9-2008《食品中淀粉的测定》-酸水解法。测量时,在莲藕光谱采集的对应位置取样,实验平行 3 次,结果取其平均值。

1.3.3 光谱数据预处理 近红外光谱仪光谱数据的采集和保存是通过计算机运行光谱仪自带的 TQ Analyst 软件实现。在原始光谱数据采集过程中常会受到高频随机噪声、光散射、样本不均匀等因素的影响,所以需要进行光谱预处理。选择合适的光谱预处理对预测模型来说非常重要,因为合适的光谱预处理能有效地消除各种噪声,提高光谱的信噪比。参照文献[7],对样品的原始光谱进行了多元散射校正、一阶导数、平滑等组合的预处理方法。

1.3.4 实验数据分析 实验数据的分析与建模通

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

过 TQ Analyst 软件,并结合使用了 Matlab 软件。基于主成分回归的基础上,应用偏最小二乘法(PLS)和联合区间偏最小二乘法(SiPLS),分别建立莲藕淀粉含量的近红外光谱分析模型。模型通过品质指标的实际值与预测值的相关系数 R、均方根误差 RMSE 进行定量评价[2]。以 R 和 RMSE 为依据,对模型进行优化。一个好的模型应该是校正集和预测集都具有较大的 R 值、较小的 RMSE 值。

2 结果与分析

2.1 近红外光谱分析

采集光谱应保证在相同的试验条件下进行,分辨率大小和扫描次数的不同对试验结果会有较大的影响。只有在严格控制实验条件的基础上才能获得较好的光谱图[6]。本实验采用一个专用原料漫反射测试系统,可以得到质量较好的光谱图。图 1 为莲藕样品的近红外原始光谱图。

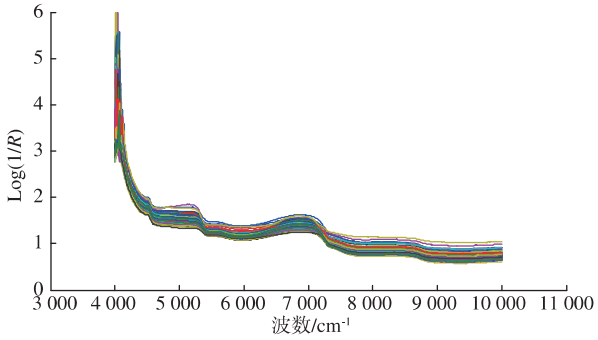

图 1 莲藕样品近红外原始光谱图

Fig. 1 Primary NIR spectrum of all lotus root sample

从图 1 可知,不同淀粉含量的莲藕样品光谱在 4 000~10 000 cm^{-1} 波数范围内的变化较明显,包含信息丰富。在 4 000~4 600 cm^{-1}、5 000~5 500 cm^{-1}、6 800~7 100 cm^{-1} 波数范围内,波峰强度有较明显的变化,主要是莲藕淀粉的 C—H、C—C 和 C—O—C 伸缩振动的组合频、C—H 和 CH_2 变形振动的组合频、C—H 弯曲和 C—O 伸缩的组合频和 O—H/C—O 聚合体等的吸收谱带。采用合适的化学计量方法,就可以建立莲藕淀粉的浓度值与近红外吸光度值之间的对应关系,即近红外光谱分析模型。从图 1 还可知,原始光谱存在噪声和其他杂散光,因此需要进行光谱数据的预处理。

2.2 莲藕淀粉含量的测量结果

实验按照校正集样品的淀粉含量范围必须大于预测集样品的淀粉含量范围、校正集样品的淀粉含量分布属常态为佳,及校正集样品的个数大于预测集样品个数的原则,确定校正集样品与预测集样品的数量[8]。莲藕淀粉含量的化学检测结果见表 1。可知,样本选择的覆盖范围还是比较宽的,可以满足不同来源的不同品种所期望的变化范围,说明建模样本具有很好的代表性。

表 1 莲藕淀粉含量的检测数据分析

Table 1 Statistic defection data of the starch content of lotus root

样本	样本数	淀粉质量分数/%			
		最大值	最小值	平均值	标准差
校正集	80	13.910	2.509	8.689	2.457
预测集	20	12.636	5.857	9.484	2.578

2.3 不同预处理对建模结果的影响

由于仪器、样品背景及其他因素的影响,图 1 显示的原始光谱图存在噪声和杂散光等,为了更好地建立其相应的模型,进行光谱的预处理是关键和十分必要的。在文献[7]的基础上,选取了多元散射校正、一阶导数、平滑等组合的预处理方法,比较了不同预处理方法对建模结果的影响,其结果见图 2—4。

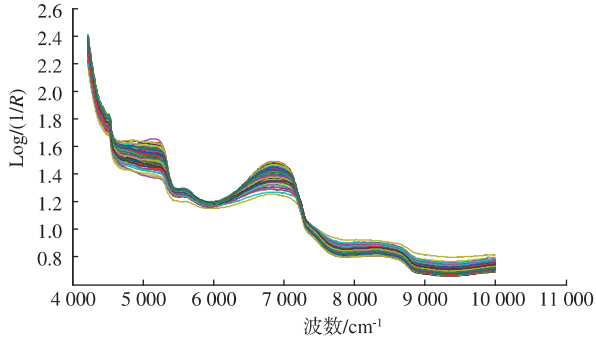

图 2 多元散射校正预处理的近红外光谱图

Fig. 2 MSC spectrum of all lotus root sample

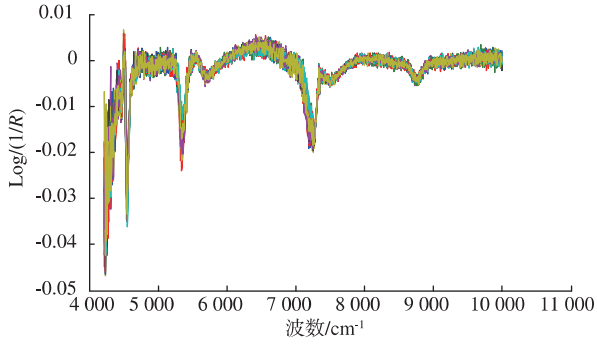

图 3 多元散射校正+一阶导数预处理的近红外光谱图

Fig. 3 MSC+DC spectrum of all lotus root sample

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

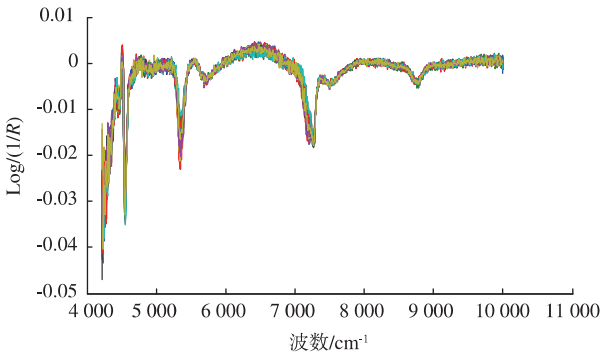

图 4 多元散射校正+一阶导数+平滑(7 点)预处理的近红外光谱图

Fig. 4 MSC+DC+GA (seven point)spectrum of all lotus root sample

对图 1~4 进行比较分析可知,经多元散射校正处理的近红外光谱(图 2)没有很好的效果,在 4 000~6 000 cm^{-1} 波数范围内还存在噪声。经多元散射校正和一阶导数处理的近红外光谱(图 3)较图 1 有了明显的改善;而经多元散射校正、一阶导数和平滑(7 点)等结合处理的近红外光谱(图 4)较图 3 有了进一步的改善。3 种预处理方法中,多元散射校正、一阶导数和平滑(7 点)等结合的预处理效果最佳。

为了对以上结果进行验证,选择最常用的偏最小二乘法建立预测模型,其结果见表 2。可知,经多元散射校正、一阶导数和平滑(7 点)等结合的预处理而建立的模型较其他方法处理的模型预测性能要优,其校正集的相关系数和均方根误差为 0.955 4 和 0.742 2,预测集的相关系数和均方根误差为 0.900 2 和 1.109 5。

表 2 不同光谱预处理的建模结果

Table 2 Results of different pretreated spectra for model

预处理方法	主因子数	校正集		预测集	
		相关系数(R_c)	均方根误差(RMSEC)	相关系数(R_p)	均方根误差(RMSEP)
无预处理	10	0.954 2	0.756 3	0.806 0	1.469 7
多元散射校正	9	0.950 1	0.764 7	0.747 9	1.245 2
多元散射校正+一阶导数	8	0.958 5	0.728 5	0.883 0	1.319 4
多元散射校正+一阶导数+平滑(7 点)	9	0.955 4	0.742 2	0.900 2	1.109 5

2.4 莲藕淀粉含量的近红外光谱分析模型的建立

莲藕的光谱数据选取 2.3 章节效果最佳的多元散射校正、一阶导数和平滑等结合的方法进行预处理后,对校正集样品采用 PLS 和 SiPLS 的建模方法,建立莲藕近红外光谱吸光度值与淀粉含量的 PLS 和 SiPLS 模型,其模型的相关系数和均方根误差见表 3。通过预测集对模型的可靠性进行了检验,其模型的相关系数和均方根误差也列入表 3 中。SiPLS 模型校正集的淀粉含量的测量值与预测值的对应关系见图 5,预测集的淀粉含量的测量值与预测值的对应关系见图 6。

表 3 莲藕淀粉的近红外光谱优化模型结果

Table 3 Optimal model results of NIR spectroscopy for lotus root starch

建模方法	主因子数	校正集		预测集	
		相关系数(R_c)	均方根误差(RMSEC)	相关系数(R_p)	均方根误差(RMSEP)
全谱 PLS	9	0.955 4	0.742 2	0.900 2	1.109 5
SiPLS	10	0.960 0	0.741 6	0.923 8	1.050 6

结合表 3 和图 5~图 6 可知,所建立的 PLS 和 SiPLS 模型都具有较好的预测效果,但是 SiPLS 模型的预测效果要优于 PLS 模型。SiPLS 采用的是挑选几个子区间联合建模的方法,在保证模型精度的情况下又剔除了干扰过大的变量区域,同时可以克服单个区间包含的光谱信息不足的问题,使最终建立模型的预测能力和精度更高。通过挑选特征光谱区间提高 PLS 模型精度这一结果亦与现有的文献结论[9-11]一致。实验中建立的 SiPLS 模型性能稳定,其校正集的相关系数和均方根误差为 0.960 0 和 0.741 6,预测集的相关系数和均方根误差为 0.923 8 和 1.050 6,可以满足实际应用的要求。研究结果表明,采用近红外光谱技术可以实现莲藕淀粉含量的无损检测。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

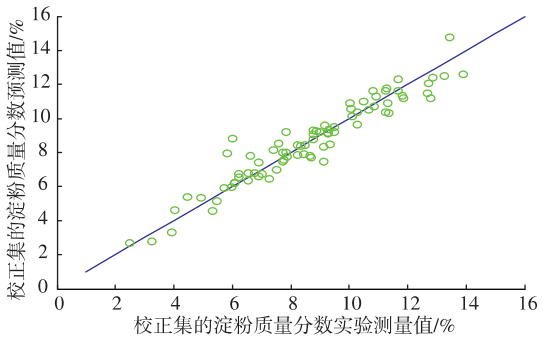

图 5　校正集的淀粉含量的测量值与预测值的关系图(SiPLS)

Fig. 5　Relationship between the measured and predicted starch content by SiPLS for calibration set

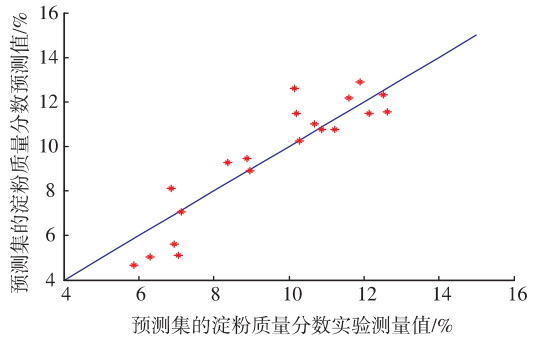

图 6　预测集的淀粉含量的测量值与预测值的关系图(SiPLS)

Fig. 6　Relationship between the measured and predicted starch content by SiPLS for prediction set

3 结　语

利用近红外光谱技术对莲藕淀粉含量进行无损检测,原始光谱数据采用多元散射校正、一阶导数和平滑等结合的预处理效果最佳;同时 SiPLS 模型要比 PLS 模型的预测性能好,其校正集的相关系数(R_c)和均方根误差(RMSEC)分别为 0.960 0 和 0.741 6,预测集的相关系数(R_p)和均方根误差(RMSEP)为 0.923 8 和 1.050 6,可以满足实际应用要求。

研究结果表明,利用近红外光谱技术对莲藕淀粉含量无损检测是可行的。实验中的试验方法和研究成果对莲藕其他内部指标如维生素 C 等的测定,及其他水果内部指标的测定,均有一定的参考应用价值。

另外,增加样本数量,优化建模方法,以建立预测精度和稳定性更高的近红外光谱模型,还有待于进一步研究。目前莲藕淀粉含量的近红外光谱技术是在静态条件下进行检测,而动态检测方面也值得深入研究。

参考文献:

[1] Lee K,Choi Y M,Noh D O,et al. Antioxidant effect of Korean traditional lotus liquor[J]. **International Journal of Food Science and Technology**,2005,40:709-715.

[2] 张小超,吴静珠,徐云,等. 近红外光谱分析技术及其在现代农业生产中应用[M]. 北京:电子工业出版社,2005.

[3] 苏东林,李高阳,何建新,等. 近红外光谱分析技术在我国大宗水果品质无损检测中的应用研究进展[J]. 食品工业科技,2012,33(6):460-464.
SU Dong-lin,LI Gao-yang,HE Jian-xin,et al. Progress in application of near infrared spectroscopy to nondestru-ctive detection of big yield fruits quality in China[J]. **Science and Technology of Food Industry**,2012,33(6):460-464.(in Chinese)

[4] Lembe S Magwaza,Umezuruike Linus Opara,Hélène Nieuwoudt,et al. NIR spectroscopy applications for internal and external quality analysis of citrus fruit—A review[J]. **Food Bioprocess Technol**,2012(5):425-444.

[5] 张拥军,陈华才,蒋家新,等. 莲藕成分的近红外光谱分析模型的建立[J]. 中国食品学报,2008,8(6):122-127.
ZHANG Yong-jun,CHEN Hua-cai,JIANG Jia-xin,et al. Establishment of NIR models for components determination in fresh lotus roots[J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**,2008,8(6):122-127.(in Chinese)

[6] 刘燕德,应义斌,傅霞萍. 近红外漫反射用于检测苹果糖度及有效酸度的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(11):1793-1796.
LIU Yan-de,YING Yi-bin,FU Xia-ping. Study on predicting sugar content and valid acidity of apples by near inftared diffuse reflectance technique[J]. **Spectroscopy and Spectral Analysis**,2005,25(11):1793-1796.(in Chinese)

[7] 孙通,应义斌,刘魁武,等. 梨可溶性固形物含量的在线近红外光谱检测[J]. 光谱学与光谱分析,2008,11(28):2536-2539.
SUN Tong,YING Yi-bin,LIU Kui-wu,et al. Online detection of soluble solids content of pear by near infrared transmission

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

spectrum[J]. **Spectroscopy and Spectral Analysis**,2008,11(28):2536-2539.(in Chinese)
[8] **曹霞,周学成,范品良. 基于近红外漫反射光谱技术的芒果糖度无损检测方法研究**[J]. **农机化研究**,2013,1(1):177-180.
CAO Xia,ZHOU Xue-cheng,FAN Pin-liang. Nondestructive detection on predicting sugar content of mango by Near-Infrared diffuse reflectance[J]. **Agricultural Mechanization Research**,2013,1(1):177-180.(in Chinese)
[9] **蔡健荣,汤明杰,吕强,等. 基于** siPLS **的猕猴桃糖度近红外光谱检测**[J]. **食品科学**,2009,30(4):250-253.
CAI Jian-rong,TANG Ming-jie,LV Qiang,et al. Near infrared determination of sugar content in kiwifruits based on siPLS[J]. **Food Science**,2009,30(4):250-253.(in Chinese)
[10] **邹小波,陈正伟,石吉勇,等. 基于近红外高光谱图像的黄瓜叶片色素含量快速检测**[J]. **农业机械学报**,2012,43(5):152-156.
ZOU Xiao-bo,CHEN Zheng-wei,SHI Ji-yong,et al. Rapid detection of cucumber leaves pigments based on near infrared hyperspectral image technology[J]. **Journal of Agricultural Machinery**,2012,43(5):152-156.(in Chinese)
[11] ZOU Xiao-bo,ZHAO Jie-wen,LI Yan-xiao. Selection of the efficient wavelength regions in FT-NIR spectroscopy for determination of SSC of Fuji apple based on BiPLS and FiPLS models[J]. **Vibrational Spectroscopy**,2007,44(2):220-227.

科 技 信 息

欧洲食品安全局发布农药对水生生物影响风险评估指南文件

近日,欧洲食品安全局(EFSA)发布了修订后的关于农药水生生物风险评估的指南。这些水生生物包括生活在田地边池塘,沟渠和溪流里的鱼类,两栖类,无脊椎动物和植物。该指南文件由 EFSA 的植物保护产品及残留(PPR)专家小组制定,概述了评估水生生物种群(包括水生植物和藻类)对农药暴露影响程度的评估方法。该风险评估计划将帮助各国和欧盟的风险评估者和决策者,确保在农药上市销售时水生生物能受到相应保护。

该农药风险评估指南制定前接受了广泛的公众咨询,并考虑了各关键相关方提交的数以百计的意见。指南针对如何确定田边地表水中农药的浓度是否会对水生生物造成短期或长期威胁,提供了分析建议。该文件针对如何评估农药对水生生物的影响以及如何将其与暴露评估相结合,提供了详细的指南。指导的主要目的是保护水生生物的种群水平。此外,PPR 小组还为水生脊椎动物(如鱼类和两栖类动物)制定了增强保护措施。

为实现这些目标,该指导提供了两种方案以评估农药对水生生物的可能影响,具体是:

1.生态阈值选项(ETO)—只允许对水生生物可忽略不计的影响;

2.生态恢复选项(ERO)—允许对水生生物种群的某些不利影响,前提是在一个可接受的时间内能恢复。

最新的指南针对如何应用分层评估方式为欧盟内所有风险评估者提供统一的框架,给出了详细的建议。指导文件还针对如何使用两种建议评估方案得出水生生物保护的水中农药容许水平—即法规允许浓度(RAC),给出了详细的建议。

[信息来源]WTO 检验检疫信息网. 欧洲食品安全局发布农药对水生生物影响风险评估指南文件[EB/OL]. (2013-8-30). http://www.wtociq.gov.cn/wto1/show.jsp?cid=261&aid=42338

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net