

三种不同便携式可见/近红外分析仪对比研究

常冬¹, 王加华², 蒋圣楠³, 韩东海⁴⁺

(1 中国农业大学工学院 北京 100083; 2 许昌学院食品科学学院 许昌 416000;

3 中国农业大学信息与电气工程学院 北京 100083; 4 中国农业大学食品科学与营养工程学院 北京 100083)

摘要:本着为广大消费者提供一些使用参考依据,以103个苹果样品为样品集,分为两个批次,对市面上现有的K、I、A三种不同类型的常用便携式近红外分析仪从其数据采集方式、数据处理方法、仪器硬件具体性能参数等方面进行了对比分析。结果表明,仪器K的模型精确度最高、稳定性最好,仪器I的适用范围最广,通用性强,A的价格最便宜,操作最简单,最适合普通消费者购买使用。

关键词:便携;近红外分析仪;对比

中图分类号:TH744 **文献标识码:**A **国家标准学科分类代码:**150.2520

Comparative study of three different portable visible/near-infrared analyzers

Chang Dong¹, Wang Jiahua², Jiang Shengnan³, Han Donghai⁴⁺

(1 College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2 School of Food Science and Engineering, Xuchang University, Xuchang, 461000, China;

3 College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

4 College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to provide consumers with some of the purchase of reference, we collected 103 apples as the sample set, and then divided into two parts, compared three commonly used portable NIR analyzers K, I and A based on the market of existing from the data collection methods, data processing methods, equipment and other hardware-specific aspects of the performance parameters. The results show that, K has the best accuracy and stability, I has the widest application and versatility, the price of A is the cheapest, and it is easier, more suitable for ordinary consumers to use.

Key words: Portable; NIR Analyzer; Comparative study

1 引言

近年来,随着国家经济的发展,人们生活水平的提高,水果的品质也越来越多的受到社会的关注。因此,如何快速准确的对水果品质进行判

别已经成为了农产品加工与贮藏研究的重要内容^[1]。韩东海^[2]等应用近红外技术研究了苹果内部品质变化,李江波^[3]等应用高光谱对赣南脐橙的溃疡果进行了检测研究,王书茂^[4]等利用冲击振动方法对西瓜成熟度进行了无损判别。伴随硬件集成技术的进步与发展,通过便携式近红外分析仪对水果品质进行测定也已经得到了广

+ 通讯作者

泛的重视^[5-6]。王加华^[7]等利用便携式水果糖度分析仪对黄金梨、水蜜桃等水果进行了研究,取得了较好的判别效果。然而,由于高精度的近红外分析仪价格太高,体型太大,操作复杂,适于实验室研究使用,不太适合农业生产过程中水果品质的监控。所以,越来越多的近红外分析仪器生产企业开始将注意力集中在针对实际生产应用仪器的开发上,特别是便携式近红外光谱分析仪。日本的著名机械生产企业 K 就研发生产了专门针对水果品质分析鉴别的近红外分析仪。日本便携仪器生产企业 A 公司也推出了操作更加简便、价格也更加低廉的近红外水果糖度分析仪。国内的 I 公司也有相应的产品,因为针对不同的样品种类,配有不同的附件。

本文对现有便携式近红外仪器进行了一个客观的横向评价,旨在为相关产品的选购提供一定的参考。

2 实验材料和方法

2.1 实验样品

购自北京近郊某农副产品批发市场,平均直径 70 mm 的甘肃产富士苹果,从中随机挑选 103 个无损伤样品组成实验样品集,放入 4℃ 冷柜进行恒温保鲜贮藏,以备实验之用。

2.2 实验仪器

本实验采用的仪器为 3 种不同厂家生产的便携式短波近红外光谱分析仪,一种为通用型仪器 I,波长范围是 600 ~ 1100 nm,另外两种分别为专用的水果品质分析仪 K 和水果糖度分析仪 A, K 波长为 560 ~ 1010 nm, A 采用的是 5 个单独波长。糖度化学值测定仪器采用日本 ATAGO (爱宕)公司的 PAL-1 型电子糖度计。

2.3 实验方法

取冷藏苹果样品 80 个,置于实验室 4 h,使温度达到室温。按次序编号(1-80),将每个样品的赤道部位等分为 4 份,依次编号(1-4),在每份的中心位置采集光谱。确保光源和接收器之间不会漏光。对于 K 和 I 来说,将 80 个样品作为样品集,以 3:1 的比例随机分为校正集和验证集,最后剩余的 23 个样品在储藏一周后进行

糖度预测,测定条件为室温。

可溶性固形物含量标准化学数据的采集是采用 PAL-1 电子糖度计,将每个采集光谱点的果皮内部 1cm 深度内果肉挤汁,取上清液,采集具体数据。

将建模集样品采集的光谱对三种仪器分别进行建模。K 和 I 都是在 SG(7,3)平滑和二阶导数后在 700 ~ 900nm 波长范围内采用偏最小二乘法进行分析建模, A 根据此样品按照多元线性回归方式进行模型校正。

3 结果分析与讨论

为了验证不同仪器的预测精度,以及不同时间仪器的稳定性,分别对同一批次苹果样品糖度进行及时预测,以及低温贮藏一周后预测。由于在一周时间内苹果的变化非常微小,所以可认为样品化学品质不变。

表 1 不同仪器、不同时间样品预测结果平均偏差

样品	K	I	A
正常	0.17	0.81	0.88
一周后	0.32	0.92	1.38

通过表 1 可以看出,对于同一批苹果样品,3 种便携仪器的预测结果差别比较明显。K 的预测标准偏差为 0.17, I 的预测标准偏差为 0.81, A 的平均偏差为 0.88,通过比较可以明确的看出 K 的预测效果最好,模型的精度最高, I 次之, A 的结果偏差最大。

同时可以发现,随着测定样品以及时间的不同,每种仪器预测的精确度都会有一定的偏差。其中, A 的偏差最为明显,已经达到了 1.0 以上,这会对其在实际生产中的应用造成较大影响。

分析造成以上结果的原因,可从以下几个方面着手:

3.1 不同的光谱数据采集方式。

对于 3 种仪器来说, K 是漫透射环形光源, I 是漫反射点光源, A 是漫透射点光源。相对于漫反射,漫透射穿透表皮经过样品内部深度较大,透过所携带的样品信息较多。从光源和接收器的位置设计来看, K 的近红外光是机体内置光

源发光,通过光纤引导出来到测定头部,所以可以认为是冷光源,接收器在环形光纤的中心位置。这样的设计,不仅可以保证足够的光源强度,而且不会因为光源发热而对样品的测定造成影响,以确保测定的精确度和稳定性。I 采用的光源为传统卤钨灯,且测定时距离样品很近,会有明显的发热效应,随着测定时间的延长而加重,对水果样品表面温度会造成影响,

从而影响测定的精确性。A 采用 LED 灯作为光源,信号较弱,也没有明显的发热效应,并且配有温度计,可以实时监控样品表面的温度变化,确保测定条件的稳定一致。



图1 三种仪器光源

3.2 不同的光谱数据处理方法。

由于苹果主要由水、碳水化合物、有机酸等组成,内部含有 C—H,N—H,O—H 等含氢基团,近红外光谱技术对此种含氢基团振动光谱的倍频及合频吸收分析具有很高的准确度^[8],而其信息比较集中的波长范围是 700 ~ 1000 nm 范围^[9]。仪器 K 和 I 都是连续光谱仪,测定的光谱信息存在一定的多重共线性^[10],因此,对其建模选用 700 ~ 900 nm 波段的连续光谱,建模方法是偏最小二乘(PLS),预处理方式采用的是 SG 平滑(7, 3)和二阶导数(图 3、图 4)。同时,K 本身也采用了一些自己所特有的处理,例如,在波长范围为 800 ~ 900 nm 对信号进行了增强处理。因为在这个波段内,常见水果的信号吸收效果比较明显,所包含的特征信息比较丰富,通过这种处理可以使有用信号增强,提高信噪比,进而提高模型预测的准确度。A 的光源采用 5 个特定波长,其校正模型的建立采用多元线性回归(MLR),而且,光谱没有进行任何的预处理。相比较可知,连续光谱模型的精确度和稳定性都要更好一点,这从表 1 中可以明确看出。由于 A 所适用的

样品范围只有苹果、梨、桃等几种常见水果,采用了相对简单易用的模型建立与修正方式。所以,使用起来对样品与测定条件的要求也比较苛刻。

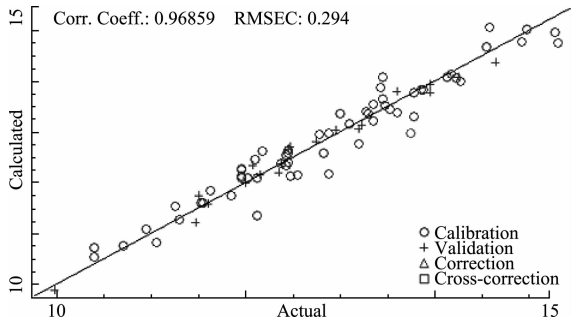


图2 K 模型建立结果

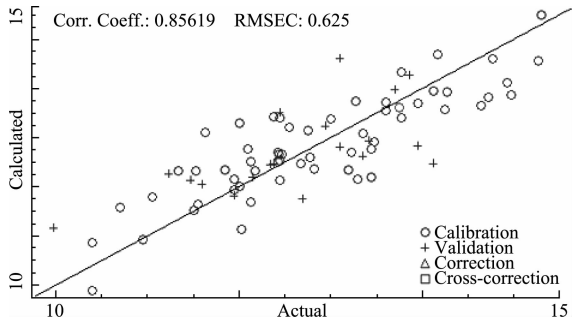


图3 I 模型建立结果

图 2、图 3 分别是 K 和 I 的光谱建模结果,图中可以明显反映出,相对 I 而言,K 的决定系数达到 0.96859,更接近于 1,校正标准偏差和预测标准偏差更小,分别为 0.294 和 0.17,说明其建模结果更好,模型预测精度更高。

3.3 仪器定位与硬件性能参数的差异。

由于仪器设计时本身的定位不同,针对的消费及使用环境不同,为了实现性价比的有效平衡,在硬件本身的配置参数上差异也比较明显,这就是导致不同仪器预测结果差异很大的根本原因。K 针对的客户主要是现代化的果园,因此,在保证精确度的情况下,尽量使其体积很小,电池外置,便于携带。I 是通用型便携仪器,适用的样品种类较多,包括水果、饲料等固体,以及食用油、牛奶等液体,附件比较齐全,价格适中,但是由于本身的设计以及部件性能的差别导致其整体性能一般。A 本身针对的用户为一般水果生产、销售者,因其追求较高的性价比,在保证成本低廉的前提下,实现了性能的最大化。A 型仪

器体积、重量小,使用方式简单,一般消费者更容易掌握。

表 2 三种仪器基本参数对比

仪器种类	重量	电池类型	电池使用时间	价格
K	3~4kg	外置锂电池	2~4h	高
I	< 6kg	内置锂电池	3~4h	偏高
A	500g	普通 AA 电池 500 次	低	

4 结 论

本研究通过对数据采集方式、光谱处理方法、硬件性能参数等方面深入细致的比较了三种不同的便携式近红外分析仪,对其分析鉴别精确度、稳定性、使用环境等进行了对比评价。为今后不同的消费者购买此类分析仪器提供了一定的参考依据。

参考文献

[1] 韩东海,王加华. 水果内部品质近红外光谱无损检测研究进展[J]. 中国激光. 2006, 35 (8): 1124-1131.

[2] 韩东海,刘鑫鑫,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, 37 (6): 86-93.

[3] 李江波,饶秀勤,应义斌,等. 基于高光谱成像技术检测脐橙溃疡[J]. 农业工程学报,2010, 26 (8):222-210.

[4] 王书茂,焦群英,籍俊杰. 西瓜成熟度无损检验的冲击振动方法[J]. 农业工程学报,1999, 15 (3): 241-245.

[5] 陆婉珍,袁洪福,储小立. 近红外光谱仪器[M]. 北京,中国石化出版社,2010:162.

[6] 刘燕德,应义斌. 苹果糖分含量的近红外漫反射检测研究[J]. 农业工程学报,2004, 20 (1): 189-192.

[7] 王加华,韩东海. 便携式水果糖度分析模型简化研究[J]. 食品安全质量检测,2009, 1 (1):32-38.

[8] 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, 13-17.

[9] 孙通,徐惠荣,应义斌. 近红外光谱分析技术在农产品/食品品质在线无损检测中的应用进展[J]. 光谱学与光谱分析,2009, 29 (11):120-126.

[10] 李民赞. 光谱分析技术及其应用[M]. 北京,科学出版社,2006,71.

作者简介

常冬,硕士研究生,从事农产品无损检测研究。
E-mail:cdongcau @ 163. com

韩东海(通讯作者),博士,教授,博士生导师,从事食品质量无损检测研究。
E-mail:handh@ cau. edu. cn