

文章编号:1671-1513(2011)04-0068-03

基于近红外光谱无损快速检测面粉品质的研究

孙晓荣, 刘翠玲, 吴静珠, 索少增, 吴胜男

(北京工商大学 计算机与信息工程学院, 北京 100048)

摘要: 提出一种基于近红外光谱技术结合偏最小二乘法对面粉品质进行无损快速检测的方法。配制含滑石粉的面粉样品30个,采集样品在 $12\ 500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的近红外漫反射光谱,选择最优的光谱预处理方法和光谱范围,采用偏最小二乘法(PLS)建立定量分析模型。结果表明所建定量分析模型的相关性能比较高,预测相关系数和预测均方根误差均符合要求。研究发现,近红外光谱技术用于快速无损检测面粉掺假是可行的。

关键词: 近红外光谱; 偏最小二乘法; 面粉; 滑石粉

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

随着我国综合国力的不断增强,人民生活水平的日益提高,食品的卫生和质量问题也备受人们的关注。在日常饮食中,面粉是不可或缺的重要组成部分,同时其优劣与人们的健康息息相关。面粉的食用安全问题受到人们广泛重视,长期食用含有有害或过量添加剂的面粉,会引起人们身体不适,甚至致癌。近年来,部分面粉企业为了谋取利益,向面粉中添加大量滑石粉,以增加面粉的重量,50 kg面粉最多加10 kg多的滑石粉,严重危害了人们的健康。目前检测面粉中是否含有滑石粉的试验所需试剂、材料、仪器多而繁琐,此外也会破坏被测样品,因此有必要研究一种简单、快速、无损的面粉品质检测技术^[1]。

近红外光谱分析技术用于食品成分分析已有30多年,相关的分析研究报告已经发表很多。AACC(美国临床化学协会)年会每年都有10~15个课题是有关食品研究的。近红外光谱分析法的优点是可对食品中的多种组分同时测定,并可间接获得一些有关食品理想化特性的参数。例如,分析小麦中的淀粉可知其水溶性,测定蛋白质含量可判断其硬度,测定淀粉结构的变化可判定其糖化度等等。其次,近红外光谱在食品品质分析上具有快速、不破坏样品等优点,因此近红外光谱在食品检测中的应用越来越广^[2-3]。

1 实验方法设计

1.1 实验仪器

采用傅里叶变换近红外光谱仪,德国布鲁克光学仪器公司;漫反射积分球附件;OPUS6.5光谱采集及分析软件。

1.2 实验样品

实验用的面粉均是从市场购买不同品牌或同一品牌不同批次的面粉,用电子分析天平准确称量,在面粉中随机掺入浓度为0~25%的滑石粉,共制备30个掺杂样本,并以掺杂后滑石粉的浓度作为样本的真值。

1.3 光谱采集

将上述面粉样品放置在旋转样品台的样品杯中,然后进行近红外光谱采集。波数范围 $12\ 500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$,波数间隔 8 cm^{-1} ,扫描64次后取平均,环境温度 $23\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 采集样本的近红外光谱

面粉和滑石粉的近红外光谱图如图1。从图中可以看出,在 $12\ 500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内峰形和峰位差别比较大。

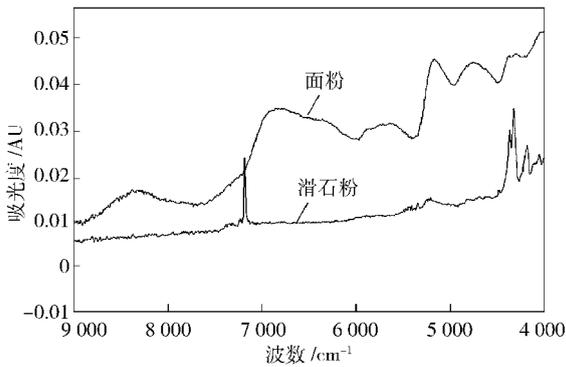


图1 面粉和滑石粉的近红外光谱图

Fig. 1 Near-infrared spectra of flour and talcum powder

2.2 面粉掺杂后的近红外光谱

30个混合后的面粉样品的近红外漫反射光谱图如图2. 由图可以看出, 在 $9\ 000 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内较为相似, 带有许多面粉之间的相似信息, 峰形、峰位差别很小, 无法直接鉴别. 利用化学计量学方法将原光谱进行数学预处理, 采用 OPUS6.5 软件分析光谱数据. 通过选择信息较丰富的光谱波段及对数据进行预处理, 实现对原始光谱数据进行优化, 建立精度较高的预测模型. 回归统计方法采用偏最小二乘法 (partial least squares, PLS). 偏最小二乘法利用主成分分析将吸光度矩阵和浓度矩阵先分别分解为特征向量和载荷向量, 然后用偏最小二乘法在这些稳变量之间建立相互关系, 从而得到吸光度矩阵与浓度矩阵之间的数学校正模型. PLS 的优点希望尽可能在自变量中提取出与因变量相关性最大的组成成分, 这对于分析微含量的物质有益.

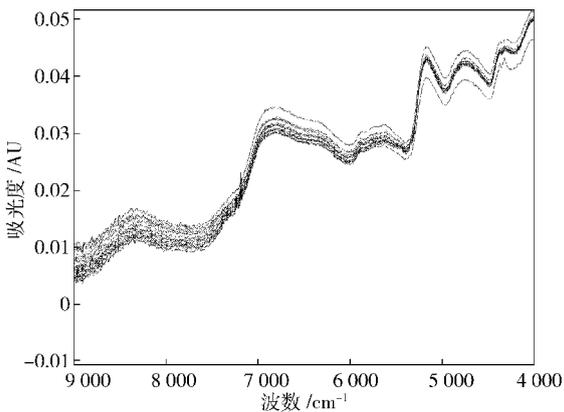


图2 30个掺杂样品的近红外光谱图

Fig. 2 Near-infrared spectra of 30 doped samples

2.3 定量分析模型的建立

将30个样本应用于 NIR 定量分析, 按含量梯度法确定校正集24个样本, 检验集6个样本. 通过 OPUS6.5 软件的分析 and 优化, 选择最优处理算法, 通过比较建立面粉的 PLS 模型的优劣, 寻找面粉的吸收光谱较丰富的波段, 分析表明面粉对光谱信息贡献量最大的谱区范围是 $7\ 502 \sim 6\ 472\ \text{cm}^{-1}$ 和 $4\ 601 \sim 4\ 424\ \text{cm}^{-1}$, 维数为4. 图3为掺杂面粉中滑石粉含量的近红外光谱图交叉验证 NIR 预测值与化学值.

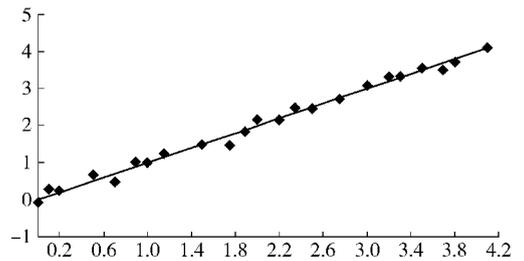


图3 近红外光谱交叉验证预测值与化学值

Fig. 3 Predictive value and chemical value of cross-validation

交互验证结果表明, NIRS 预测值和化学值之间具有显著的线性相关性, 校正样品均匀地分布在回归线的两侧, 且交互验证得到的校正相关系数 R^2 为 0.991 1, 交叉验证均方差 RMSECV 为 0.118, 偏移为 0.001 93^[4-5].

2.4 定量分析模型的验证

为了验证定量模型的预测精度, 实验用检验集的6个样本进行预测, 预测 RMSEP 为 0.084 1, 偏差为 0.060 3, 相关因子为 0.994, 详细分析结果值见表1^[6].

3 结束语

初步实验结果表明, 利用近红外漫反射光谱分析技术, 能够无损、快速地检测出面粉中掺杂滑石粉的含量. 由于受条件所限, 本实验尚属于探索性研究, 还需进一步结合实际样品做更深入的研究, 收集更多的样品数量, 在此基础上提高检测模型的稳定性^[7-8].

表1 6个检验集样本的分析结果
Tab.1 Analysis of 6 test set samples

文件名	方法	组分	真值	预测	单位	超出范围	马氏距离	范围	异常值
1	5.0	620. q2	huashifen	1.20	1.223 5	mg	0.019	0.35	
2	10.0	620. q2	huashifen	2.80	2.727 9	mg	0.019	0.35	
3	14.0	620. q2	huashifen	3.90	3.736 1	mg	0.085	0.35	
4	22.0	620. q2	huashifen	1.85	1.837 3	mg	0.007 7	0.35	
5	26.0	620. q2	huashifen	3.15	3.069 6	mg	0.032	0.35	
6	30.0	620. q2	huashifen	4.15	4.093 7	mg	0.12	0.35	

参考文献:

- [1] 倪永年. 化学计量学在分析化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,2004:304.
- [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:中国石油化工出版社,2000:37.
- [3] 刘福强. 短波近红外光谱的盐酸环丙沙星粉末药品的定量分析[J]. 生命科学仪器,2005,3(4):41-43.
- [4] 张明详. 近红外仪器能量变化对模型的影响及 OSC 算法的应用[D]. 北京:中国农业大学,2004.
- [5] 吴军,白琪林. 近红外反射光谱法分析玉米秸秆纤维素含量的研究[J]. 分析化学,2005,10(10):1421-1423.
- [6] 谢丽娟,应义斌. 近红外光谱分析技术在蔬菜品质无损检测中的应用研究进展[J]. 光谱学与光谱分析,2007,6(6):1131-1135.
- [7] Josep F, Ventura G, Sergio A, et al. Multicommution-NIR determination of Hexythiazox in pesticide formulations [J]. Science Direct Tlanta, 2006, 68: 1700 - 1706.
- [8] Javier M, Sergio A, Salvador G, et al. Near infrared determination of Diuron in pesticide formulations [J]. Science Direct. Analytica Chimica Acta, 2005, 543: 124 - 129.

Research of Rapid and Undamaged Assessment of Flour Quality Using Near Infrared Spectroscopy

SUN Xiao-rong, LIU Cui-ling, WU Jing-zhu, SUO Shao-zeng, WU Sheng-nan
(School of Computer Science and Information Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: A rapid non-destructive method for detecting flour quality was presented using near-infrared spectroscopy combined with partial least squares method. Thirty flour samples containing talc were prepared, and near-infrared diffuse reflectance spectrograms of the samples were collected in the 12 500 - 4 000 cm^{-1} range. A quantitative analysis model was established by selecting the optimal spectral pretreatment methods and spectral range, and using partial least squares (PLS). The quantitative analysis model showed a relatively high correlation, and the correlation coefficients and predicted root mean square error could met the requirements. The results indicated that the near-infrared spectroscopy was feasible for rapid non-destructive testing adulteration of flour.

Key words: NIR; PLS; flour; talcum powder