

近红外拓扑方法在南疆红枣品质分析中的应用

罗华平^{1,2}, 卢启鹏^{2*}

1. 塔里木大学机械电气化工程学院, 新疆 阿拉尔 843300
2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033

摘要 从南疆红枣的物理和光谱特征两方面, 通过反复调整和逐步细分相结合的方法, 给出红枣品质细分和特征因子分析框图。实际应用中可依据不同需要设置最佳光谱参数来提高光谱重复性和质量。实验分离出南疆红枣常见的裂口褐变、色泽和成分等光谱特征因子, 如褐变特征因子明显尖峰特征谱线位置 $10\ 170\ \text{cm}^{-1}$ 。通过光谱图的特征分析, 初步建立了红枣近红外光谱和部分品质之间的对应关系, 为下一步红枣品质编码奠定了基础。该方法可节省大量重复建模费用, 在建立红枣近红外品质分析标准和模型库共享方面有良好的应用前景。

关键词 近红外光谱; 拓扑方法; 南疆红枣; 特征因子

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)03-0655-05

引言

近红外光谱技术凭借其快速无损检测优势广泛应用于食品、工业、农业等诸多领域^[1-9], 国内外有关近红外光谱技术用于不同领域相关样品的品质分析建模方面的研究文献很多^[10,11], 常规的分析建模方法虽然是一种成熟的技术, 但存在建模费用高的缺点, 如红枣、苹果等一些成分复杂的天然产物分析模型, 需要耗费大量人力物力对样品多次建模而且效果也不理想。有关红枣近红外光谱方面的研究文献很少, 但随着人们对红枣营养价值和保健功能认识的提高, 此研究将逐渐成为国内外研究热点^[12,13]。

红枣颜色、纹理等物理特征也是其内在品质的反映, 如何通过一种有效的方法提取光谱特征因子, 建立物理外观品质与近红外光谱之间对应的关系, 进而找出利用近红外光谱技术对红枣品质进行快速无损分级的评价方法是一个迫切需要解决的问题。

近红外拓扑方法是一种基于拓扑学基础上的分析方法, 可以克服因子校正方法的频繁更新模型及针对不同类型样品和性质建立多个模型的弊病, 该方法有分析准确方便、避免重复多次建模的优点, 但对光谱质量要求很高, 一定程度上限制了其使用范围, 目前有关这一类文献相对较少。本文就如何运用拓扑方法提高光谱质量对南疆红枣近红外谱图进行

品质分析做了探索性的研究。

1 近红外拓扑分析方法

1.1 近红外拓扑(TP)方法

近红外拓扑(TP)方法是一种基于拓扑学(模式识别)基础上的非回归方法, 拓扑法应用于近红外光谱分析是基于“光谱相同, 则样品相同; 样品相同, 则性质相同”的原理。实际应用中, 对光谱的采集精度和质量提出了很严格的要求, 能有效剔除同类谱图中的重复信息, 极大地缩减了样品光谱数据库。利用提取的特征因子对谱图检索, 将大大提高检索速度。方便对现有模型的品质特性进行扩充, 为今后模型共享和在线生产创造了有利条件。

拓扑分析方法的关键之处在于从每一个样品的近红外光谱提取特征信息变量, 据此确定样品的特征编码, 然后通过一定的检索方法在拓扑数据库中寻找最为接近的库样品, 直接给出样品的性质。预测未知样品时, 首先根据建立的编码原则, 由近红外光谱提取特征变量进行编码。如有新增样品可以按编码原则填入相应的库单元内进行扩库工作, 该方法可以避免重复建库^[14]。

1.2 南疆红枣品质近红外拓扑分析

1.2.1 高质量红枣光谱

首先测量条件保持一致, 如采样方法、分辨率、扫描间

收稿日期: 2011-07-03, 修订日期: 2011-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(10964009, 11164023), 西部之光项目(Y10739Q110)和吉林省科技发展计划项目(20100338)资助

作者简介: 罗华平, 1973年生, 塔里木大学机械电气化工程学院副教授 e-mail: luohuaping739@163.com

* 通讯联系人 e-mail: luqipeng@126.com

隔或扫描时间测量参数,如样品有多种测量状态则需一一进行相应测量。通过这些条件可以有效地减少人为因素的影响,也是获取测量精度满足实际生产要求的高质量的红枣光谱的基础。

其次针对不同品质红枣依据实际分级要求,通过光谱细分和品质细分相结合的方式获取最佳的测量效果。逐步细分出特征因子;依据实际分级精度要求,通过实验反复调整和逐步细分选取最佳参数。如降低分辨率等方法使红枣近红外光谱有较好的重复性,达到提高光谱质量的目的。

1.2.2 新疆红枣拓扑编码

通过常规物理品质分级和光谱细分相结合的方式,按权重依次细分具体如下:首先依据实际品质分级要求分为合格与不合格两大类,相应的编码分别为 0 和 1;其次合格枣鲜枣和干枣分别为 0 和 1;然后依据物理特征如颜色、表面纹理等依次为 00 和 10,结合光谱细分提取特征因子分离编码,根据要求可以多次细分提高品质等级;也可以依据要求对相近品质特征因子适当组合编码降低品质等级。通过红枣品质和光谱对应特征因子编码,将红枣品质如色泽、纹理、成分等光谱信息数字化,便于今后红枣品质模型的扩充和更新。

综上所述,新疆红枣近红外拓扑品质分析方法主要从获取高质量光谱和提取特征因子进行拓扑编码分析两方面展开探讨。

2 实验部分

2.1 材料和仪器

由于新疆红枣特殊的干制条件和加工过程,红枣外表面

未引入其他杂质,选取红枣主要从商场购置成品红枣,知名品牌“和田玉枣”三星级两袋,精选果品色泽,纹理,含水量,果重,大小等物理品质基本一致的红枣作为一个批次的样品约 40 个,在超市购买新疆鲜枣两盒挑选出红色和绿色的枣各 20 个,选择部分变红色的绿枣约 20 个,另收集干制裂口红枣 8 个。所有样品做好标记放置在编号样品盒中,测量前在室温下放置 2 h 左右,保证测量条件一致,以减少温度等外界因素对光谱质量的影响。

利用 Nicolet870 近红外光谱仪逐个扫描红枣光谱,采用常规分辨率 8 cm^{-1} 和扫描次数 64 对同批次红枣样品逐个扫描,通过自动基线校正等光谱预处理后,获得同批次红枣的平均光谱。

2.2 近红外拓扑对红枣品质分析方法

首先,通过外观特征结合一些主要成分指标综合评价红枣的品质。提取商品化红枣的品质特征,然后进行近红外光谱扫描,通过光谱图细分进行筛选,挑出差较大的样品光谱。

其次,样品进行进一步品质细分,将品质细分的同批次样品进行光谱扫描,反复调整和逐步细分,直到样品的光谱差异达到所需的精度范围。梳理出特征因子,据此确定红枣的品质特征因子,建立红枣品质、测量状态和光谱的对应关系。

最后,实际应用中通过不同模型特征因子之间,按要求改变权重灵活归类重组进行更新和扩展,通过最低匹配值来控制样品精度范围。建立近红外光谱和品质的对应关系,得到所需模型以满足不同实际生产要求。(细分框图见图 1)。

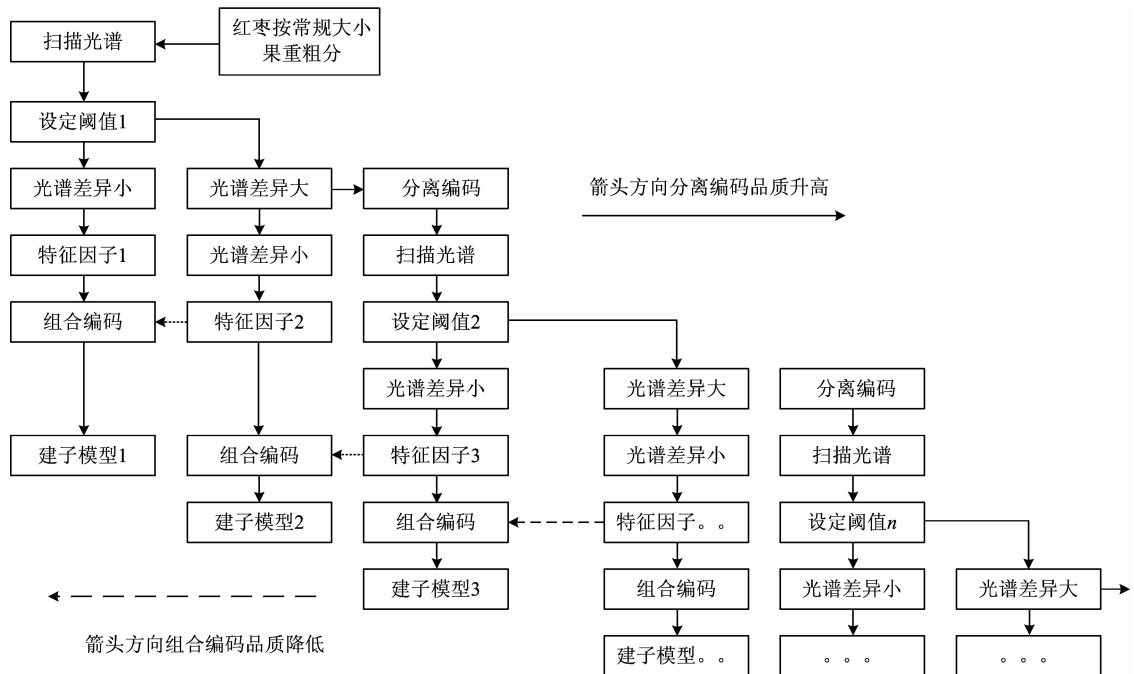


Fig. 1 Subdivision diagram of jujube's quality

2.3 实验过程

2.3.1 物理品质细分

常用的红枣分级标准是利用果重和大小在较为宽泛的一个区间作评判,这时枣样品近红外光谱差异较大,光谱是各

种化学组分的吸收信息及样品的物理状态等信息的重叠,而引起光谱差异的因素很多。通过分离出影响光谱变化的主要因素作为条件因子,色泽,纹理,含水量,果重,大小等物理品质基本一致的红枣作为同批次红枣样品,以减少物理品质因素所引起的近红外光谱图差异。

2.3.2 设置最佳参数

首先,利用近红外光谱 Omnic 软件的光谱质量对比检测功能设定光谱差异初始阈值,将该批次的红枣光谱逐个与平均光谱对比,挑出相关性小于 0.6 的红枣,将剩余红枣重新求平均光谱反复多次直到该批次红枣相关性小于 0.9 为止。

最后依据不同枣实际情况适当降低分辨率和减少扫描次数重复上述过程选取最佳参数为:干枣分辨率 16 cm^{-1} 和扫描次数 16,鲜枣的分辨率 32 cm^{-1} 和扫描次数 8,获得红枣样品光谱的重复性较好且能够满足品质分析要求。

3 结果和分析

由于样品外观品质细分减小了光谱图的差异,提高光谱重复性,有利于迅速确定影响较大的因子,客观上减小了部分不确定的影响因素,便于提取红枣品质特征因子。红枣裂口处光谱的尖峰位置约在 10170 cm^{-1} 的位置如图 2 所示(曲线 1, 2, 3, 分别表示红枣不同裂口部位的近红外光谱)。

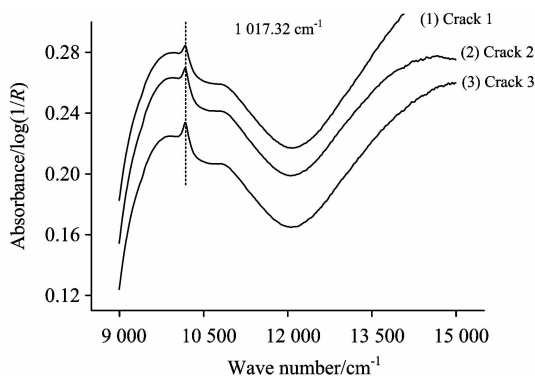


Fig. 2 Characteristic peak of several jujube's crack part

通过反复调整检测方位,发现裂口方向和大小无关,多次测量该峰重现。并通过对正常枣做切开处理并暴露在空气中氧化褐变后,该吸收峰再次重现,峰宽很窄约 2 cm^{-1} 左右,而颜色变化不明显的部位,该吸收峰也不明显。通过多次重复测量可以看到近红外谱图尖峰的位置不变。红枣有褐变裂口(光谱尖峰)和正常部位的光谱图(无尖峰)有明显的区别如图 3 所示。

实验发现,所有鲜枣的近红外光谱图利用 Omnic 软件处理,得到鲜枣样品的平均光谱图,如图 4 所示明显分为两类,为便于描述图中只用两条平均光谱图分别代表红色和绿色红枣的光谱。绿色鲜枣的光谱图,在 10166 和 14668 cm^{-1} 有较强的吸收峰,而在 14234 cm^{-1} 附近几乎没有吸收;而红色鲜枣光谱在 14234 cm^{-1} 附近却有强的吸收峰。

近红外光谱图是物质成分的一种反映,红枣的红色、绿色、褐变等外观品质也反映了内部成分差异,基于近红外拓

扑方法中“光谱相同,则样品相同;样品相同,则性质相同”的方法,通过反复调整和逐步细分从高质量光谱中提取出鲜枣绿色、红色、红枣裂果三个细分指标的光谱特征因子,下面分别对红枣光谱图的三个细分特征因子进行初步解析。

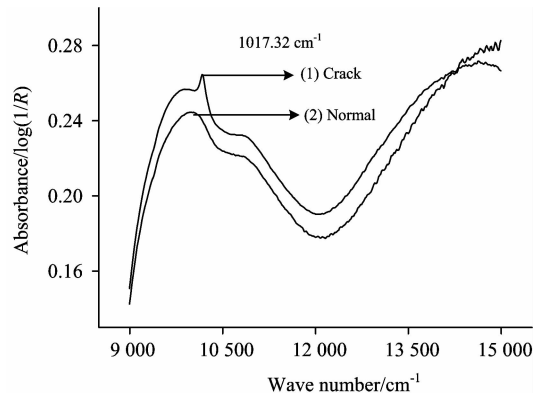


Fig. 3 Contrast between crack and normal part of jujube's spectrum

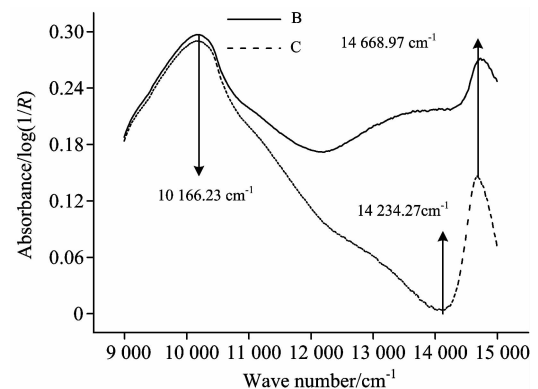


Fig. 4 Spectrum of green and red jujube (B is red and C is green)

从图 2 南疆红枣常见的裂口褐变特征对应近红外光谱图尖峰(特征因子特征谱线 10170 cm^{-1}),改变裂口的方向,谱图没有明显变化。而与附近有果皮覆盖没有裂口的地方对比有明显的差异(图 3)裂口褐变出现光谱尖峰,显然该现象是由于红枣裂口处特殊成分引起的。初步认为是红枣切开后暴露部分在空气中氧化结果所致,峰高与褐变程度有关,这无疑为解决红枣裂口处褐变识别提供了一个很好的参考。

由图 4 可知,如颜色、表面纹理等物理品质信息主要集中在 10166 cm^{-1} 以上的部分,该波数以下的部分几乎都重合了已没有可用的品质信息,考虑到 10166 cm^{-1} 以下谱图分析对实际生产的指导意义不大。在谱图采集参数设置可以将该部分去掉,以减少数据量和加快采集速度,在波长优选和选择滤光片等方面有很好的参考价值。

结合光谱特征因子和品质细分对红枣光谱图的初步解析,建立近红外光谱特征因子和红枣品质的对应关系,为今后关注谱图变化与成分变化的对应关系有重点的搜集样品提供了较好的思路,为近红外拓扑方法应用于南疆红枣品质特征编码奠定了的基础。

4 结 论

利用近红外拓扑方法将新疆红枣部分外观品质如色泽、纹理等光谱信息数字化,压缩了数据量,通过多次光谱细分使最终采集光谱的重复性和精度方面有较大提高,通过光谱部分特征因子的初步解析,建立光谱特征因子和红枣部分品质的初步对应关系。通过特定谱区谱图的差异信息来分析新疆红枣的品质,为下一步红枣光谱的特征品质编码奠定了基础。限于篇幅本文未对红枣品质特征编码展开介绍。

通过拓扑细分可以进一步深入了解红枣近红外光谱的测量状态及变化规律,通过外观品质深入细分逐步完善描述特征参数,由外观定量细分到内在成分定性分析,逐渐分离出更多的成分特征因子,建立外观品质和成分的对对应关系,不断累积样品进一步拓展识别特征参数,探索建立红枣近红外品质检测标准方法,加入产地识别,品种识别等功能,为建立和共享新疆红枣近红外图谱库奠定基础。

致谢:中国科学院长春光机所陈星旦院士的指导和近红外光谱技术项目组成员许多有益探讨和帮助,在此表示诚挚的感谢。

References

- [1] SHEN Zhang-quan, WANG Ke, HUANG Xue-wen(沈掌泉,王珂,黄学文). Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 2010, 29(1): 33.
- [2] GUO Zhi-ming, ZHAO Jie-wen, CHEN Quan-sheng, et al(郭志明,赵杰文,陈全胜,等). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2009, 17(8): 1839.
- [3] ZHANG Ning, ZHANG De-quan, LI Shu-rong, et al(张宁,张德权,李淑荣,等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2008, 24(12): 309.
- [4] LIU Yan-de, LUO Ji, CHEN Xing-miao(刘燕德,罗吉,陈兴苗). Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 2008, 27(2): 119.
- [5] Lin H, Ying Y. Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety, 2009, 3(2): 130.
- [6] CHU Xiao-li, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen(褚小立,袁洪福,陆婉珍). Progress in Chemistry(化学进展), 2004, 16(4): 528.
- [7] WANG Dong-min, JIN Shang-zhong, CHEN Hua-cai, et al(王动民,金尚忠,陈华才,等). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2008, 16(11): 2051.
- [8] HUANG Fu-rong, PAN Tao, ZHANG Gan-lin, et al(黄富荣,潘涛,张甘霖,等). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2010, 16(3): 586.
- [9] WU Di, HE Yong, FENG Shui-juan, et al(吴迪,何勇,冯水娟,等). Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 2008, 27(3): 180.
- [10] KONG Cui-ping, CHU Xiao-li, DU Ze-xue, et al(孔翠萍,褚小立,杜泽学,等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2010, 38(6): 805.
- [11] SHI Xue, CAI Wen-sheng, SHAO Xue-guang(石雪,蔡文生,邵学广). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2008, 36(8): 1093.
- [12] ZHANG Xiao-yu, WANG Ting-xin, XIE Fei, et al(张晓瑜,王庭欣,谢飞,等). Science and Technology of Food Industry(食品工业科技), 2010, 31(11): 111.
- [13] Wang J, Nakano K, Ohashi S. Postharvest Biology and Technology, 2011, 59(3): 272.
- [14] LU Wan-zhen, YUAN Hong-fu, XU Guang-tong, et al(陆婉珍,袁洪福,徐广通,等). Modern Near-Infrared Spectroscopy Analysis Technology(现代近红外光谱分析技术). Beijing: China Petrochemical Press(北京:中国石化出版社), 2007. 58.

Application of Near-Infrared Topology Method in the Quality Analysis of Jujube of Southern Xinjiang

LUO Hua-ping^{1, 2}, LU Qi-peng^{2*}

1. College of Mechanic and Electrical Engineering, Tarim University, Alar 843300, China

2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China

Abstract In the present paper, both the physical characteristics and spectral signatures of southern Xinjiang jujube were studied. With the methods of repetitive adjustment and stepwise refinement, the analysis diagram of jujube quality subdivision and characteristic factors were obtained. In actual practice, the spectra repeatability and quality can be improved by setting an optimum acquisition parameter according to different experimental requirements. Through experiments the characteristic factors of crack browning, luster and compositions were obtained, which demonstrates a distinguishing downing characteristic spectral line at the wave number of $10\ 170\ \text{cm}^{-1}$. Through characteristic analysis of jujube NIR spectra, the correspondence between the jujube spectra and their qualities was established, which lays the foundation for jujube qualities' characteristic coding in the future. The application of near-infrared topology method in the quality analysis of southern Xinjiang jujube is cost saving, which has a broad application prospect in establishing the NIR analytical standard and model database sharing of the jujube's quality in the future.

Keywords Near infrared spectra; Method of topology; Jujube of southern Xinjiang; Characteristic factors

(Received Jul. 3, 2011; accepted Oct. 20, 2011)

* Corresponding author