第32卷，第5期
2012年5月

光 谱 学 与 光 谱 分 析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 32, No. 5, pp1225-1229
May, 2012

南疆红枣品质近红外光谱在线模型参数的实验研究

罗华平[1,2]，卢启鹏[2*]，丁海泉[2]，高洪智[2]，郭 玲[3]

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
3. 塔里木大学植物科学学院，新疆 阿拉尔 843300

摘 要 为建立南疆红枣品质近红外光谱在线校正模型，分析了在线检测结果的主要影响因素，对相应的参数进行了实验研究。设置红枣不同的光谱采集条件，如测量状态、波段谱区、仪器参数等，利用近红外光谱仪和自行设计的红枣批量采集附件，获取南疆红枣品质光谱，通过光谱预处理和检测精度相结合的办法选择条件参数。通过不同建模参数进行PLS光谱校正和二维相关光谱分析，选择糖度特征光谱参数。结果表明：红枣糖度中心波长9 116，9 418和10 500 cm^{-1}，采集分辨率16 cm^{-1}，扫描次数8次，糖度相对误差8%～10%，单粒红枣光谱数据量减少为原来的1/10，采集时间减少了3 s左右。通过实验参数，压缩了数据量，建立了初级在线校正模型，基本实现南疆红枣品质近红外光谱在线检测。

关键词 南疆红枣品质；近红外光谱；在线检测；实验参数

中图分类号：S123 **文献标识码**：A **DOI**：10.3964/j.issn.1000-0593(2012)05-1225-05

引 言

南疆红枣由于地域因素，日照时间长，昼夜温差大，有糖分积累高和含水率低的特点。其中南疆知名品牌“大漠玉枣”和“昆仑玉枣”糖度高达50%以上，逐渐以其优良的品质占领了国内外高端消费市场。近年来随着种植面积的不断扩大，为保证南疆红枣优势品牌。在红枣的种植至销售的全过程，如收购、加工、销售和存储等生产环节中。急需一种快速无损在线果品品质分级技术，用于南疆红枣加工生产过程中的品质监测和管理。

国内外有关近红外光谱技术用于无损检测方面的研究文献较多[1-4]，其中近红外光谱检测技术用于果品品质中糖度检测技术较为成熟[5]。近年来日本利用近红外光谱在线检测技术测量苹果、柑桔等水果加工生产线上果品的品质。如成熟度、含糖度、含酸度和褐变程度等，并用于水果产地的“选果场”快速对水果品质自动分类。而国内有关水果品质在线无损检测技术大多还处在实验室研究阶段。浙江大学等一些知名高校逐渐开展了一系列水果品质在线检测研究并取得了较好成果。设计完成了近红外光谱水果内部品质在线检测试验台，对柑橘等果品的糖度和酸度等内部品质指标进行在线分析[6-7]。

由于红枣在中国的栽培历史较长，种植区和有关红枣的品质检测研究成果几乎都集中在国内[8]。国外有关红枣的近红外光谱品质检测的研究文献很少，日本最近也开展了一些红枣的品质检测研究[9,10]。

实际工业现场所用的在线近红外光谱分析系统是由硬件、软件和分析校正模型三部分组成的，与实验型的近红外光谱分析仪相同。近红外光谱技术用于红枣品质无损在线检测分级，需要一个合适的红枣品质在线校正模型。其中糖度是一个十分重要的检测指标，它可用来测量红枣的成熟度和品质检测分级。由于建模样品和检测未知样品的近红外光谱必须使用同一种方式才能达到好的检测效果。然而影响红枣近红外光谱的实验参数很多，如测量状态和方式，光谱采集参数的选择等，所以建模前如何筛选红枣糖度检测方式等实验参数是十分重要和基础的工作。判断和筛选这些参数的原则就是建立的模型精度满足实际要求和通过验证[12]。

依据南疆红枣特征属性和在线检测要求，对糖度快速无损在线检测的分析校正模型所涉及的相关问题进行实验研究。通过实验筛选参数，建立红枣糖度在线校正模型，为南疆红枣品质在线检测奠定基础。

收稿日期：2011-10-13，修订日期：2012-01-23

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

1 实验部分

1.1 仪器

近红外漫反射光谱是用美国尼高力仪器公司的高性能光谱仪 Nicolet870，其光源是宽波段石英卤素灯，采集光谱软件利用光谱仪自带的 Omnic6.0，仪器自带的标准白板作为实验时的背景参比。

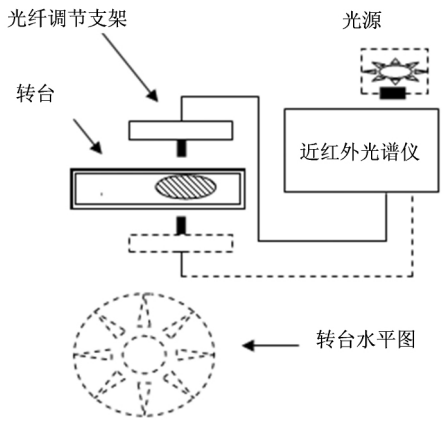


Fig. 1 Schematic diagram of quality testing experiment

利用系统自带光纤附件和自行设计用于红枣快速批量采集附件，整个实验装置示意图如图 1 所示。主要由转台和光纤多自由度调节架组成。其中转台水平结构圆形，中间呈放射性星形的虚线表示红枣卡槽，转台中椭圆形阴影部分表示待测红枣，光纤调节支架选用三维光学调节台，可随意改变光纤与待测红枣的距离和角度。右上方光源前端黑色短线表示卡槽用于放置和更换滤光片。下方的虚线表示透射方式光纤。

1.2 样品

选择色泽均匀，果实形状匀称，含水率在 25%左右的南疆红枣 80 个，果重 7～18 g 之间，糖度范围在 40%～60%之间。

1.3 糖度测量方法

实验温度为 20 ℃，红枣样品逐个标记后，利用近红外光谱仪依次扫描光谱，用常规的 3，5 二硝基水杨酸比色法(DNS 法)测量红枣糖度。

1.4 光谱采集方法

由于需要对大量样品进行分析和测试，为了对不同测量状态进行调试保持稳定的测量结果，设计了一个方便易行的红枣近红外光谱批量快速采集附件，可以实现红枣的多角度不同距离的测试，实验测试装置如图 1 所示，光源发射光照射红枣后在内部发生漫反射出的光线，可由光纤接收至光谱仪。光纤支架测量角度和距离位置可以调节，这样有利于漫反射而避免红枣光洁表面镜面反射的发生，使其受红枣皮或枣核的影响最小。也可对其侧面或其他适当的部位进行检测以达到最佳效果。也可以利用外接同样的一根光纤测试红枣的漫透射光谱。由于该方式包含了较多的红枣内部品质特征信息，可较为全面的评价枣的内在品质。

尽量选择红枣中部的位置，测量时要注意避开表面缺陷部位，如伤疤等。旋转转台测量结果取平均以此作为该样品的漫反射或漫透射光谱。通过改变距离和缓慢移动，初步获取了不同测量状态的光谱信息，由光谱图的变化情况初步判断红枣测量状态对光谱采集信息的影响的大小，较为准确的选择合适的测量距离和角度。

2 结果与讨论

红枣品质近红外光谱在线检测系统要求光谱数据量小，能实现快速采集，但环境干扰噪声大，红枣光谱信号弱，如何依据红枣的特性和分级要求确定适当的检测精度，快速获取红枣品质光谱和有效提取微弱红枣糖度等品质信息是首要考虑的问题，下面从选择红枣测量方式和测试参数两方面进行了实验和分析。

2.1 测量方式选择

利用批量采集附件和近红外光谱仪模拟在线检测实验，通过旋转进行了红枣的实时检测实验，其中 Z 轴表示吸光度，X 轴表示波数，Y 轴表示时间，随着时间的变化实时采集到红枣不同的部位光谱信号的变化情况，测试红枣不同部位的三维光谱图如图 2。

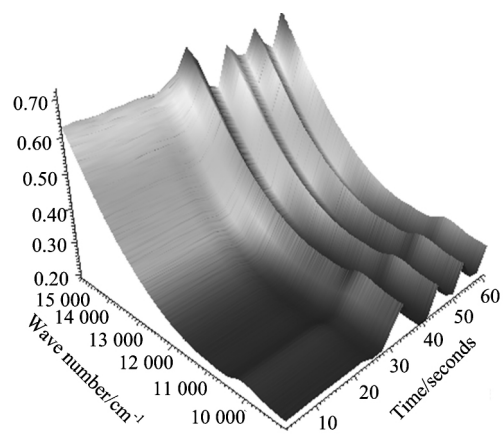


Fig. 2 Spectrum of jujube with optical fiber in real-time collection

图中前 30 s 是静止在一个面的光谱，后 30 秒基本是交替扫描红枣的两个面。可见红枣两侧的吸光度有明显差异，这与实验测量红枣两侧糖度结果吻合。模拟定性测量红枣糖度的实验结果表明，在线检测红枣糖度是可行的。

红枣两侧的糖度有明显的差异，可能是由于枣在成熟过程中，两侧所受日照时间的差异导致糖分积累差异。因为红枣直径约 2～3 cm 同侧光照差异小，相应部位糖度差异较小，所以做两次扫描糖度评价即可。由于恰好扫描在两侧分界线的几率很小，无需多次旋转采集，这将节省大量的时间，也是我们做在线采集评价红枣品质的一个重要的依据，红枣测试附件主要实现对待测红枣两面的近红外光谱扫描和检测。

通过光谱采集实验分别对比了同一红枣样品的粉末和整

粒在漫反射和漫透射，近红外长波区和短波区四种状态的光谱测试结果如表 1 所示，依据现有的实验条件选择光纤漫反射方式。

Table 1　Result of jujube in different measurements

谱区选择	整粒		粉末	
	长波区	短波区	长波区	短波区
透射	信息丰富	信息丰富	信息丰富	差异不明显
漫反射	信息丰富	常用	差异明显	差异不明显
漫透射	信号弱	信息丰富	信息丰富	

2.2　采集参数选择

依据在线监测要求南疆红枣糖度较高的特点设置适当的参数，如降低分辨率提高信噪比，选择采集糖度的特征谱段以压缩数据量快速提取红枣糖度信息。

2.2.1　提高信噪比

因为在线检测过程中红枣处于运动状态，环境背景噪声大，近红外光谱信号本身就很弱，导致红枣糖度的光谱信息更难获取。从影响光谱信噪比 SNR 的因素入手，寻找提高信噪比的办法。影响 SNR 的因素有：采集 $\Delta\nu$ 分辨率，测量时间 t，光通量 E 等参量间的相互关系如式(1)所示。

$$\mathrm{SNR} \propto t^{1/2}\Delta\nu E \tag{1}$$

显然，信噪比与分辨率和扫描时间和光通量成正比，依据采集精度要求适当降低采集分辨率和减少扫描次数的办法可以有效提高红枣光谱信噪比，可在较少数据量的同时提高信噪比。

2.2.2　压缩数据量

为保证光谱质量和快速采集精度，通过光谱分析提取红枣的特征谱区，减少或消除噪声的影响，在满足检测红枣糖度精度的前提下，选择适当参数，压缩数据量。

光谱平滑方式选择使用 Norris derivative filter 间隔 5 个进行数据平滑，spline correction 进行基线校正，通过采取不同的光谱预处理方法和光谱处理评价指标的对比，选择不同参数的实验结果见表 2。通过光谱检测的方法和常规的 64 次扫描，分辨率为 8 $\mathrm{cm^{-1}}$ 光谱的相关系数对比，可见选择 16 $\mathrm{cm^{-1}}$，扫描次数 8 次光谱质量没有明显变化，基本可以满足要求。通过该方式可以使数据采集量从每个光谱的采集文件 870 k 降低至 81 k 左右，采集时间由 3 s 减小到 1 s。

Table 2　Experimental results of different parameters

分辨率/$\mathrm{cm^{-1}}$	扫描次数		
	32	16	8
32	0.855	0.817	0.805
16	0.973	0.967	0.902
8	0.987	0.974	0.953

2.3　红枣糖度光谱信息

红枣近红外光谱信息弱，各个特征谱峰重叠，为减小外界干扰，降低噪声，使红枣近红外光谱主要反映成分的信息，对采集的红枣光谱做自动基线校正，光谱平滑等光谱预处理方法得到光谱如图 3 所示。从光谱图上可以直观的看出，不同糖度的红枣光谱在一些特定波长处有明显吸收峰。

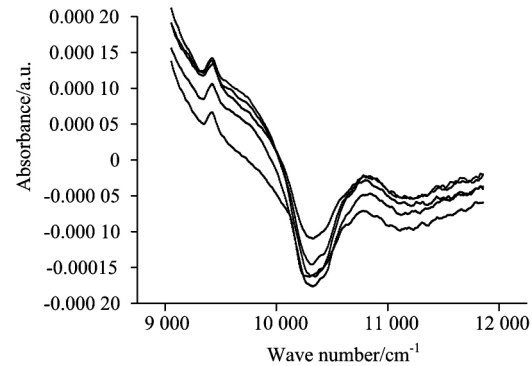


Fig. 3　Near infrared spectrum of jujube

为了提取有效信息，利用红外二维光谱相关分析方法，进一步提高光谱的分辨率，获取更多红枣糖度相关的信息，去掉谱图两端由于噪声相对较大的信号，通过近红外光谱特征峰的分辨与指认，可以对特征谱峰的来源加以解释。这对红枣近红外光谱品质的定性、定量分析具有重要意义。

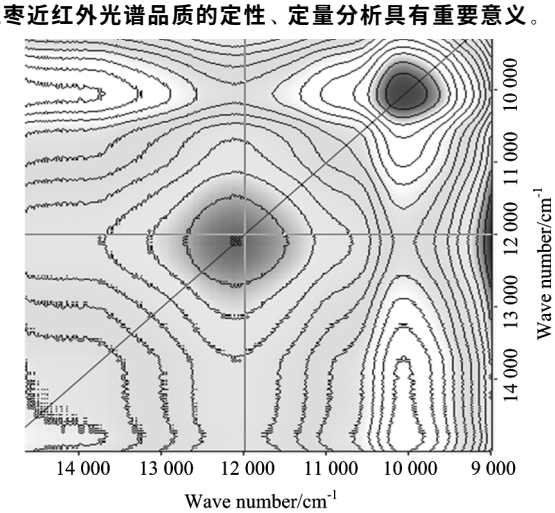


Fig. 4　Near infrared two dimensional correlation spectra of jujube

利用红外光谱二维相关分析软件对红枣样品的近红外光谱进行相关分析，二维相关同步谱如图 4 所示。颜色较深闭合的圆形阴影部分即为自动峰，可以看出在中心波长 9 116 和10 500 $\mathrm{cm^{-1}}$ 左右有明显的自动峰，该部分样品光谱对应的糖度信息反映很明显，可考虑选作红枣糖度的特征波长。而不同糖度红枣的光谱图中 10 752 $\mathrm{cm^{-1}}$ 变化和差异很小，可考虑选作参考波长。与图 3 中显示的特征吸收峰信息基本一致。

为提高采集速度和减少数据量以适应于在线快速采集的要求。进一步选择适当谱宽的谱段和中心特征波长，利用 TQ Analyst 软件对红枣的糖度检测值和光谱数据进行 PLS 定量光谱校正后，处理后的结果如表 3 所示。

红枣在线检测模型的建立过程实际上也是光谱采集和数据处理等参数的筛选过程，筛选的依据就是模型的精度大小

和能否通过验证。选择预测残差平方和 PRESS 作为外部验证评价，最佳校正因子取 4，交互验证均方根误差 $RMSE_{CV}$ 为 1.894 42，偏最小二乘法建立模型相关系数 0.973 12，光谱差异 0.001 吸光度时，糖度检测值差异 1－2 BX，红枣糖度的测量精度 8%～10%之间。可看出建立南疆红枣初级校正模型有较好的预测能力，基本达到红枣近红外光谱的糖度检测要求。

Table 3 Result of jujube spectral preprocessing

处理方法	校正结果			
	R_C	$RMSE_C$	R_{CV}	$RMSE_{CV}$
Smoothing＋1th	0.959 65	0.107	0.805 18	2.42
Smoothing＋2th	0.976 58	0.874	0.903 52	1.74
11 300～9 094 cm^{-1}	0.973 12	0.734	0.875 27	1.97
9 549～9 283 cm^{-1}	0.967 73	0.507	0.216 52	1.89

2.4 结果

南疆红枣糖度在 40%以上时，选用漫反射方式。实验采集参数：扫描次数 8 次，仪器分辨率为 16 cm^{-1}，采集区间选择谱区 11 300～11 000 cm^{-1}，9 549～9 283 cm^{-1}，谱区宽度选择 60 cm^{-1}。选择红枣糖度中心波长 9 116，9 418 和10 500 cm^{-1}，10 752 cm^{-1}为参考波长。相比于常规采集，单粒红枣光谱数据采集量从原来常规参数如 64 次，分辨率 8 cm^{-1}每个光谱的采集文件 870 k，降低至 81 k 左右。采集时间由 4 s 减小到 1 s，明显减小了数据量和节省了时间，如果应用在红枣分级产线上批量采集时，节省的时间是相当可观的，而且将大大提高生产效率。

3 结 论

由以上实验结果可以看出，选择适当的实验参数，压缩了数据量，加快了测量速度，建立了初级南疆红枣糖度在线校正模型，基本实现南疆红枣品质近红外光谱快速无损检测。红枣品质在线检测是一项庞大的系统工程，实施的过程中还有许多具体工作要做。如现场在线校正模型的更新和维护，检测精度和生产效率优化等。

实际红枣品质在线检测的具体参数，可依据红枣品质近红外光谱在线实验参数，按要求进一步细化和调整。初级实验参数为今后南疆红枣品质近红外光谱在线检测奠定了基础。

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

References

[1] WANG Dong-min, JIN Shang-zhong, CHEN Hua-cai, et al(王动民，金尚忠，陈华才，等). Opt. Precision Eng.(光学精密工程), 2008, 16: 2051.

[2] GUO Zhi-ming, ZHAO Jie-wen, CHEN Quan-sheng, et al(郭志明，赵杰文，陈全胜，等). Opt. Precision Eng.(光学精密工程), 2009, 17: 1839.

[3] HUANG Fu-rong, PAN Tao, ZHANG Gan-lin, et al(黄富荣，潘 涛，张甘霖，等). Opt. Precision Eng.(光学精密工程), 2010, 18: 586.

[4] Lin H, Ying Y. Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety, 2009, 3(2): 130.

[5] Antonucci F, Pallottino F, Paglia G, et al. Food and Bioprocess Technology, 2010, 4(5): 809.

[6] JI Shu-juan, BAI Lan, LI Dong-hua, et al(纪淑娟，柏 兰，李东华，等). Science and Technology of Food Industry(食品工业科技), 2008, 29: 281, 286.

[7] HE Dong-jian, Takaa kiMaekawa, HiroshiMorishima(何东健，前川孝昭，森岛博). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2001, 17: 146.

[8] 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: 111.

[9] Wang J, Nakano K, Ohashi S. LWT Food Science and Technology, 2011, 44(4): 1119.

[10] Wang J, Nakano K, Ohashi S. Postharvest Biology and Technology, 2011, 59(3): 272.

[11] 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 Analytical Technology(2nd Ed)(现代近红外光谱分析技术，第 2 版). Beijing: China Petrochemical Press(北京：中国石化出版社), 2007.

Study on Online Detection Modeling Parameters of Jujube Internal Quality of Southern Xinjiang with Near Infrared Spectrometric Techniques

LUO Hua-ping[1,2], LU Qi-peng[2]*, DING Hai-quan[2], GAO Hong-zhi[2], GUO Ling[3]

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, State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun 130033, China
3. College of Plant Science, Tarim University, Alar 843300, China

Abstract To establish the on-line near infrared spectral correction model for the jujube quality of Southern Xinjiang, the main influence factors of online testing results were analyzed, and the corresponding parameters were studied. First of all, the collecting conditions of different jujube were set, such as measurement condition, spectral region, and the parameters of the apparatus. With near infrared spectrometer and self-designed jujube batch collecting attachment, the quality spectrum of jujube was obtained, and combining spectral preprocessing and detection precision, condition parameters were selected. Secondly, through PLS spectrum correction with different modeling parameters and two-dimensional correlation spectroscopy analysis, Brix characteristic spectral parameters were selected. The results showed that with sugar degree central wavelength 9 116, 9 418 and 10 500 cm^{-1}, acquisition resolution 16 cm^{-1}, and scan number 8, the sugar degree relative error was 8%～10%, the size of single grain jujube spectra was reduced to 1/10 of the original, and the time was reduced to 3 seconds. It was concluded that with the experimental parameters, the spectra were compressed, a primary online correction model was established, and the jujube quality online detection with near infrared spectroscopy was basically realized.

Keywords The jujube of Southern Xinjiang; Near infrared spectrum; On-line detection; Model parameter

(Received Oct. 13, 2011; accepted Jan. 23, 2012)

* Corresponding author