

基于微型傅立叶光谱仪的高粱秆榨汁液模型糖分检测

金 秀, 李绍稳, 齐海军

(安徽农业大学信息与计算机学院 农业部农业物联网技术集成与应用重点实验室, 安徽 合肥 230036)

摘要:利用微型傅立叶光谱仪对高粱秆榨汁液化学模型进行糖分的定量分析,发现间隔-偏最小二乘算法的回归模型具有较高的拟合度。实验利用了中红外光谱仪器和高效液相色谱法检测出高粱秆榨汁液的糖分类型和含量,再根据其糖分特征制作了3种混合糖溶液模型。基于微型傅立叶光谱仪的1150 nm~2050 nm近红外线波段光谱曲线,比较了偏最小二乘法和间隔-偏最小二乘算法定量回归算法,结果发现对于多组分糖溶液间隔-偏最小二乘算法具有较好的拟合效果,其中蔗糖、果糖、葡萄糖回归系数分别为0.8583、0.7820和0.8625。

关键词:光谱;作物信息;微型傅立叶光谱仪;近红外线;定量分析

中图分类号:TP391.44

文献标志码:A

0 引言

植物具有非常复杂的类似于管道的细胞结构,这个结构被称为韧皮部,其作用是帮助叶子传输糖分到各个部分。在农业中,从韧皮部传输营养的检测,可以帮助农业耕种过程中进行科学的施肥控制^[1]。在农业耕种施肥的过程中,可视化的方法来进行监测农作物的营养传输,也为定量施肥提供了科学依据。其中,实时检测的光谱分析法具有高度的可行性和巨大的研究价值。此次研究的目的是使用光谱仪确定植物的糖类的定量检测方法,其中实验样本使用了含糖量高的高粱秆作为样品。高粱是一种禾本植物,在中国地区栽培较广,其中以东北各地最多,糖用的高粱秆可制作糖浆或生食,也是非常具有代表性的C4植物。

研究中的中红外光谱检测方法和HPLC方法是农作物成分检测的重要方法^[2-3]。2001年M Thomson等^[4]用光纤ATR探头在线检测了酿酒酵母对蔗糖进行发酵的全过程;2005年JC Tewari等^[5]利用中红外线对不同植物来源的蜂蜜进行了分类检测;2008年牛晓颖等^[6]总结了红外线光谱来鉴别饮料酒鉴别中的应用。2010年Meng Y N等^[7]利用HPLC对不同存储下的高粱秆糖含量进行了检测。但近红外线相对于中红外线更加便捷、快速,其中MEMS类型的FTIR近红外光谱仪也是滨松公司现有最新、最小的近红外光谱仪器之一,其光谱范围决定了价格不高、应用面广等特点,具有广泛的应用价值。本文在分析出高粱秆榨汁液的糖分类型和含量后,按照所占比例制作了3类代表性多组分糖分模型,针对模型使用iPLS算法进行

定量分析具有较高的拟合系数^[8-9]。

1 实验和方法

1.1 材料

本次实验使用了名古屋大学的“SIL-05”高粱秆作为实验样本。利用烘干法在105℃烘干24小时,使用了MOV-212F SANYO Electric Co., Ltd.)恒温箱测得的高粱秆含水率大约在74%。实验使用了榨汁机器(suzuki food laboratory Ltd.)对高粱秆进行榨汁,并且对榨汁液放在离心机上在6200 rpm下进行五分钟分离,将得到的最上方的溶液来使用红外光谱进行测试。然后再将这部分溶液放在15000 rpm的分离机上分离5分钟,将离心后的溶液使用HPLC进行测试。可得的高粱秆的主要成分如表1所示^[10-14]。

1.2 仪器和步骤

为了检测高粱秆中的糖分类型和含量,实验先使用HPLC和MIR的方法检测出高粱秆汁液的糖分含量,其范围大约为1%,5%,10%,20%左右,然后使用超纯水和糖类化学药剂建立了高粱秆汁液中的多组分的糖类溶液模型,此溶液模型可用NIR波段来进行定量分析及建模。

高粱秆的化学成分分析是NIR定量分析检测的基础,实验使用中红外检测高粱秆榨汁液。使用的中红外光谱仪如下:FTIR-ATR(spectrum two, Perkin Elmer Co.),光谱范围在4000 cm⁻¹到400 cm⁻¹,光谱分辨率为2 cm⁻¹;使用的HPLC是AsahiPak NH2 50 Column (Shimadzu Co.)。

中红外分析糖溶液的含量检测是非常成熟而且有

效,但是对于便携式的近红外光谱仪而言,由于其光谱位置并不在中红外的区间内,所以中红外分析方法无法使用到 MEMS-FTIR。MEMS-FTIR 光谱仪可覆盖的近红外区间范围,只能通过化学计量方法进行定量分析。

表 1 高粱秆中的主要成分

Major component	Amount/%
Mono- & Di-saccharide	15
Sucrose	11
Fructose	2
Glucose	2
high-molecular compound	2
Starch	2
Fiber component	13
cellulose	6
Hemicellulose	4
Lignin	3
Water content	70

实验中使用的 MEMS-FT-IR (C12060 Test Kit, Hamamatsu Photonics Co.)检测了高粱秆的 3 种类型糖分。MEMS-FT-IR 光谱的波长范围为 1150 nm 到 2050 nm,光谱分辨率为12 nm($\lambda=2.05$) ,扫描速率为 5 ms。MEMS-FTIR 通过连接到一台电脑和样本台进行工作,样本台在图 1 中可见。实验样本基于高粱秆的榨汁溶液化学成分进行配比,其每个样本的溶液糖含量大约在10 % ~ 20 %^[15]。

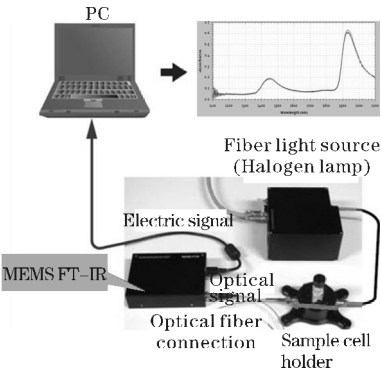


图 1 MEMS FT-IR 系统

1.3 算法

偏最小二乘回归法(PLS)在小样本下进行多变量 X 对多变量 Y 的回归建模,PLS 与 PCR 相比不仅对 X 进行分解、处理,对浓度矩阵 Y 也做同样的处理。PLS

算法就是在这样思想下提出的多元因子回归方法^[14]。PLS 首先对光谱矩阵 X 和浓度矩阵 Y 进行分解,其模型为:

$$X=UP+E$$

$$Y=TQ+F$$

式中:

P 、 Q 是得分矩阵 U 和 T 下的载荷系数; E 、 F 是拟合残差矩阵。

间隔偏最小二乘法(iPLS interval PLS)是一种波长区间选择方法,它将光谱分成若干等宽的子区间,在每个子区间上进行 PLS 回归,找到最小的 RMSECV 对应区间,然后再以该区间为中心单向或双向进行扩充波长变量,找到最佳区间。其中的 RMSECV 也称为交互验证的校正标准偏差(SECV),其值由预测值误差平方(PRESS)决定。除了 SECV 可以进行模型准确性的检测,还有决定系数 R^2 被用于验证模型的效果, R^2 越接近 1 说明模型效果越好^[15]。

2 结果与讨论

2.1 FTIR-ATR 与 HPLC

高粱秆榨汁液中的每种糖分都可以通过光谱仪器获取其 ATR 光谱曲线,Murray S. C 等研究发现在糖高粱秆中大约含有25 % 的糖分,分别是由葡萄糖、果糖和蔗糖组成。因此在高粱秆汁液的光谱图形中,可以减去纯水的光谱得到纯的糖分光谱^[8]。通过分析发现在高粱秆榨汁液中的蔗糖、果糖和葡萄糖 3 种糖分可以利用中红外线的光谱顶点进行回归预测,预测出的糖分含量百分比与 HPLC 相比较见表 2。

表 2 高粱秆汁液中的多糖类含量

	Glucose/%	Sucrose/%	Fructose/%
FTIR	5. 24	12. 57	2. 26
HPLC	3. 33	12. 63	2. 33

HPLC 检测方法相对于 MIR 的线性回归更加准确,结果显示了高粱秆汁液中的蔗糖、果糖和葡糖糖含有的比率。按照比例,实验中建立了高粱秆糖分的化学模型,其中由于果糖所占比率最小,所以糖溶液模型的检测先单独建立了果糖溶液样本;其次蔗糖和果糖的浓度差别最大,所以实验再建立了蔗糖、果糖的双糖

溶液;最后将三种类型糖分融合在一起建立了与高粱秆汁液类似的混合模型。

为了验证混合糖溶液模型与高粱秆汁液有相同的组成结构,实验按照上面测试得到的蔗糖、果糖和葡萄糖所占比率配置糖溶液模型。糖溶液模型和高粱秆汁液的中红外光谱如图2所示,两者之间的顶点重合,由此可以推论糖溶液的化学模型可以很好地表达高粱秆汁液的组成结构,从而可以利用糖溶液代替高粱秆汁液可以进行近红外光谱分析。

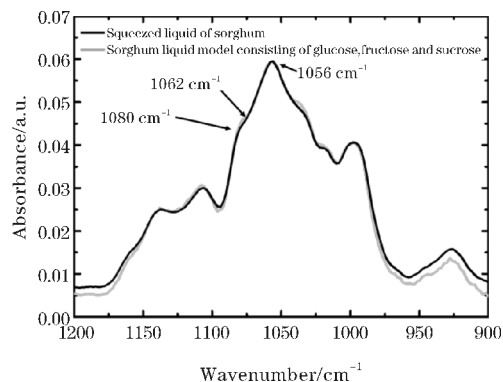
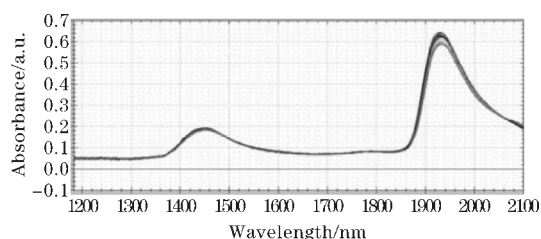


图2 高粱秆汁液和糖溶液的光谱图

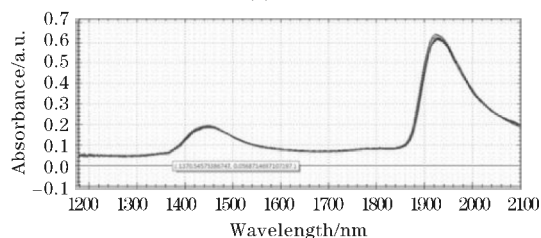
2.2 MEMS-FTIR

实验根据高粱秆汁液中糖类成分组成制作了3种糖溶液模型,果糖溶液,蔗糖和果糖溶液,以及蔗糖、果糖、葡萄糖溶液,并小范围的修正了3种糖所占占比,将总糖分含量控制在10%~25%。这3种糖溶液也代表了高粱秆榨汁液的化学特征,每种类型的光谱显示如图3所示。

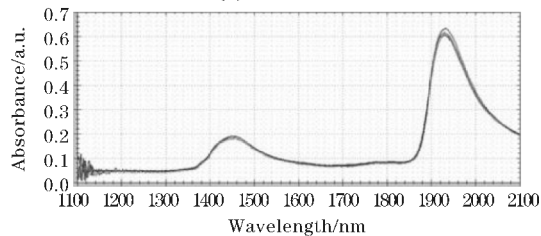
在实验中虽然使用MEMS-FTIR检测糖溶液得到光谱图,但是由于NIR波段覆盖范围比MIR不同,特征波长提取更加困难。所以,使用了PLS和iPLS两种算法对该多组分的糖类溶液分别进行回归模型分析。在结果中,果糖溶液的PLS模型 R^2 系数为0.9892。蔗糖、果糖混合溶液的PLS的 R^2 系数为0.7769和0.8334。所以从单糖溶液变成多糖溶液后,PLS算法在定量模型的分析明显减弱。蔗糖、果糖多组分糖溶液进行iPLS算法分析,其中蔗糖、果糖的 R^2 系数分别为0.9918、0.9935, RMSECV均方根误差为0.004、0.003。见图4可以发现在使用iPLS后,算法选取了第1段子区间的波长进行分析,分析出来的测试集和预测集的对比图如图5所示。



(a)果糖溶液



(b)蔗糖和果糖溶液



(c)蔗糖、果糖和葡萄糖溶液

图3 3种糖溶液的NIR光谱图

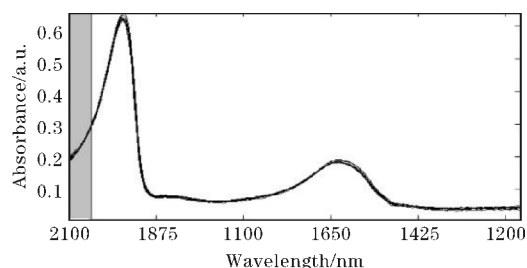


图4 蔗糖和果糖溶液模型的iPLS模型的第1子区域

iPLS算法模型重新进行了定量模型建立,算法首先将整个光谱区间分成了20个子区域,然后取PLS系数最好的子区域进行分析。检测结果可知iPLS通过对PLS算法的改进,选择出更加有效的波段进行回归分析,对于多组分的糖溶液而言iPLS选择的子区域的回归系数远高于整个波段的PLS回归系数。所以iPLS抽取了最具有特征的波段子区间。

实验最后针对高粱秆榨汁液的蔗糖、果糖和葡萄糖溶液模型进行了iPLS算法分析,结果见图6和7, iPLS模型选择整个波段的第3个区间来对溶液进行分析,其子区间的光谱范围为1900 nm~1950 nm。这个区间的蔗糖、果糖和葡萄糖PLS模型 R^2 系数较高,其分别是0.8583、0.7820和0.8625, RMSECV均方根误差为0.004、0.0016和0.0036。

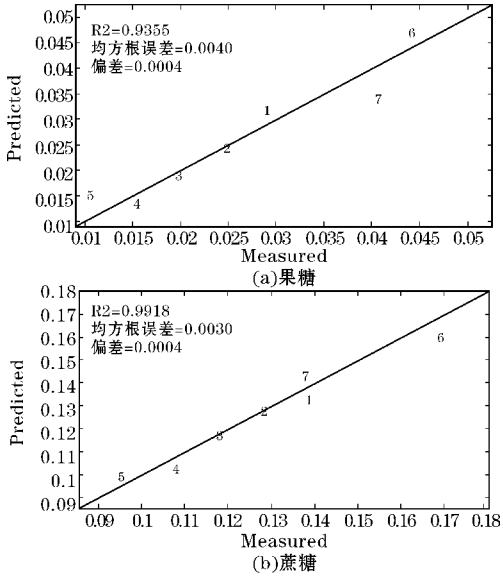


图5 iPLS模型的测试集

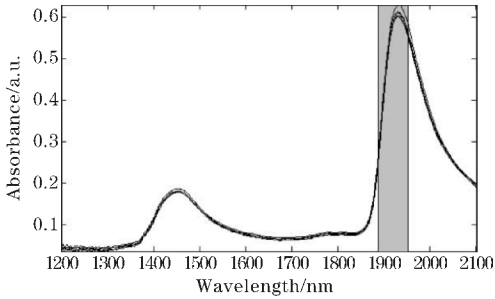


图6 混合糖溶液模型的iPLS模型的第3子区域

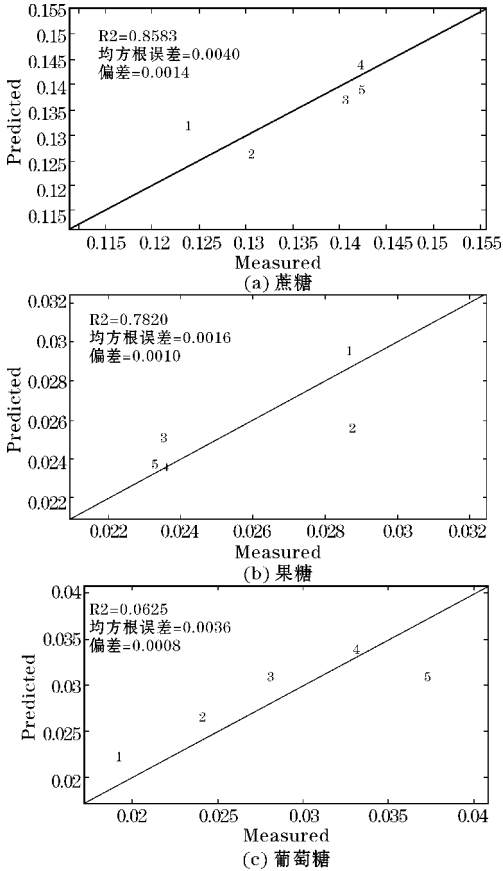


图7 混合糖溶液模型的iPLS测试集

3 结束语

高粱秆汁液和多组分糖溶液模型的中红外光谱曲线顶点重合,证明了高粱秆汁液中的糖分可以使用混合糖溶液模型替代,再根据模型的定量分析结果,证明在 MEMS-FTIR 近红外线波段下对高粱秆榨汁液可以使用 iPLS 进行回归模型检测,回归系数达到了基本要求。本文验证了 MEMS-FITR 在高粱秆榨汁液糖分检测的有效性,后续会将 MEMS-FTIR 的应用延展到到高粱秆的野外实时检测中。

参考文献:

[1] Kåre H. Osmotically driven pipe flows and their relation to sugar transport in plants[J]. Journal of Fluid Mechanics,2008,636(4):371-396.

[2] Temma T, Hanamatsu K, Shinoki F. Development of a compact NIR sugar-measuring instrument[J]. Technical Report of Ieice Lqe,2001,101:41-45.

[3] Heppner S, Thielecke K, Buchholz K, et al. Potential applications of NIR spectrometry in the sugar industry[J]. Zuckerindustrie,2000,125(5):325-330.

[4] Mosheky Z A, Melling P J, Thomson M A. In Situ Real-Time Monitoring of a Fermentation Reaction Using a Fiber-Optic FT-IR Probe[J]. Spectroscopy,2001,16(6):15-20.

[5] Zhou J, Yao L, Li Y, et al. Floral classification of honey using liquid chromatography-diode array detection-tandem mass spectrometry and chemometric analysis[J]. Food Chemistry,2014,145(4):941-949.

[6] 牛晓颖,应义斌,于海燕,等. 红外光谱技术在饮料酒鉴别中的应用进展[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(4):804-807.

[7] Meng Y N, Zhang R, Shi Q, et al. Determination of Three Kinds of Sugar Content in Sweet Sorghum Stalk by HPLC under Different Storage Method[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin,2010,(1).

[8] Wang S. Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control[J]. Trends in Food Science & Technology,2010,21:52.

[9] Giangiacomo R. Study of water-sugar interactions at increasing sugar concentration by NIR spectroscopy[J]. Food Chemistry,2006,96(3):371-379.

[10] Murray S C, Sharma A, Rooney W L, et al. Genet-

- ic Improvement of Sorghum as a Biofuel Feedstock: I. QTL for Stem Sugar and Grain Nonstructural Carbohydrates [J]. Crop Science, 2008, 48 (6): 2165–2179.
- [11] Atsushi Hashimoto, Takaharu Kameoka. Applications of Infrared Spectroscopy to Biochemical, Food, and Agricultural Processes [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2008, 43 (5): 416–451.
- [12] O Sergio et al. Sorghum as a Multifunctional Crop for the Production of Fuel Ethanol: Current Status and Future Trends [J]. Bioetha, 2012, (2): 51–74.
- [13] Khalil D, Sabry Y, Omran H, et al. Characterization of MEMS FTIR Spectrometer [J]. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2011.
- [14] Bjorn-Helge Mevik, Ron Wehrens, Kristian Hovde Liland. Partial Least Squares and Principal Component regression [M]. 2011.
- [15] Norgaard L, Saudland A, Wagner J, et al. Interval Partial Least-Squares Regression (iPLS): A Comparative Chemometric Study with an Example from Near-Infrared Spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54 (3): 413–419.

Quantitative Analysis of Sugar Model of Sorghum Stalk Squeezed Juice using MEMS-FTIR

JIN Xiu, LI Shao-wen, QI Hai-jun

(Key Laboratory of Technology Integration and Application in Agriculture Internet of Things, School of Information and Computer, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: The article makes a quantitative analysis of the sugar of chemical model of sorghum stalk squeezed juice by using MEMS-FTIR, finds that the results using the iPLS regression model with high fitness degree. While analyzing the sugars content of sorghum stalk by using MIR and HPLC measurement, experiment produced three kinds of mixed sugar solution model based on the content of sugar. Using the MEMS-FT-NIR from 1150 nm to 2050 nm band of NIR spectrum, compared the result with the PLS model and the iPLS model, and found that the iPLS model of sugar solution is more efficient, the regression coefficient of sucrose, fructose, and glucose is 0.8583, 0.7820 and 0.8625 respectively.

Key words: spectrum; crop information; MEMS-FTIR; NIR; quantitative analysis